



Çözücü-olmayan Faz Değişimi Yöntemi İle Üretilecek Polimer-MOF-Uyumlaştırıcı Kovuklu Elyaf Membranlarla Biyogazın Arıtılması

Program Kodu: 1001

Proje No: 213M546

Proje Yürütücüsü
Prof. Dr. Halil KALIPÇILAR

Araştırmacı:

Prof. Dr. Levent YILMAZ

Doktora Öğrencisi:

Ar. Gör. Burcu Tüzün ANTEPLİ

Yüksek Lisans Öğrencileri:

Melis Kargılı

Selen Kibar

Ar. Gör. Nur Konçüy Özdemir

Şubat 2017
ANKARA

ÖNSÖZ

“Çözücü-olmayan Faz Değişimi Yöntemi ile Üretilcek Polimer-MOF-Uyumlaştırıcı Kovuklu Elyaf Membranlarla Biyogazın Arıtılması” başlıklı 213M546 sayılı bu proje, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Mühendislik Araştırma Grubu tarafından sağlanan destekler ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Bu projede biogazda bulunan metanın saflaştırılmasında kullanılmak üzere MOF katkılı polimerik membranların üretilmesi amaçlanmıştır. Membranlar ticari polimerler ve laboratuvarımızda sentezlenen ZIF-8 kullanılarak üretilmiştir. Proje kapsamında tekrarlanabilir membran hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesi ve membranların gaz ayırım performanslarının belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır.

Proje kapsamında bütün tasarımı ve imalatı Türkiye’de yapılmış kovuklu elyaf gaz membranı üretim sistemi kurulmuş ve Türkiye’de ilk kez kovuklu elyaf gaz ayırım membranları üretilmiştir. Proje kapsamında ayrıca bir kontrollü atmosfere sahip membran üretim sistemi, gaz sorpsiyon sistemi ve üç adet gaz geçirgenlik sistemi tasarlanmış ve kurulmuştur.

Proje birbirini destekleyen sekiz ayrı alt projeden oluşmuştur. Proje raporunun daha anlaşılır ve kolay takip edilebilir olması için yapılan her bir alt proje bağımsız bir bölüm olarak rapor edilmiştir. Bazı deneysel yöntemler bütünlüğün bozulmaması için farklı bölümlerde tekrar edilmiştir. Ancak membranlarla ilgili deneysel sonuçlar sadece o bölüme özgüdür ve başka hiç bir bölümde tekrar edilmemiştir. Proje raporunun farklı yerlerinde ZIF-8 sentezi ile ilgili sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlar tez konusu o bölüm olan öğrencilerin kendi çalışması için yaptığı sentez sonuçlarını vermektedir.

Proje kapsamında tamamlanmış ve yürütülmekte olan doktora ve yüksek lisans tezleri şunlardır:

Öğrenci	Tez Adı	Projede katkıda bulunduğu bölümler
Burcu Tüzün Antepli	Doktora Devam ediyor	Determination of Sorption and Permeation Characteristics of Polymeric Gas Separation Membranes
Melis Kargılı	Yüksek Lisans Tamamlandı	Polymer Blend Based Mixed Matrix Gas Separation Membranes
Serin Kibar	Yüksek Lisans Devam ediyor	Preparation of Polymer Blend Mixed Matrix Membranes by Vapor Phase Induced Phase Separation
Nur Konçüy Özdemir	Yüksek Lisans Devam ediyor	Polymeric Hollow Fiber Membranes for Gas Separation

Devam etmekte olan tezlerin 2017 yılı içinde tamamlanmaları beklenmektedir. Proje kapsamında uluslararası kongrelerde iki, ulusal kongrelerde ise üç adet bildiri sunulmuştur. Projenin tamamlanmasını takiben makale hazırlıkları başlayacaktır.

Proje ülkemizde her geçen gün artan membran üretim teknolojisi ve biogaz/doğal gaz saflaştırılmasına yönelik bilgi birikimine katkıda bulunacak ve uzman genç bilim insanlarının yetişmesini sağlamıştır. Bu nedenlerle projeye sağladığı destek için Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu’na teşekkürlerimizi sunarım.

Ankara, 28.02.2017

Prof. Dr. Halil Kalıpçılar
Proje Yürütücüsü

İÇİNDEKİLER

ÖZET	xxi
ABSTRACT.....	xxii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1. Membranlar ve Gaz Ayırım Endüstrisindeki Yeri	5
2.2. Karışık Matrisli Membranlar	7
2.3. ZIF-8'in Yapısı ve Sentezi.....	8
2.4. ZIF-8'in Gaz Ayırım Membranlarında Kullanımı.....	12
2.5. Asimetrik Membranlar	15
2.6. Polimer Harman Membranlar	16
2.6.1. Simetrik Harman Membranlar	16
2.6.2. Asimetrik Polimer Harmanlı Membranlar	17
2.6.3. Asimetrik Polimer Harmanlı Karışık Matrisli Membranlar	23
2.7. Kovuklu Elyaf Membranlar	26
2.7.1. Kovuklu Elyaf Membranların Üretilmesi.....	27
2.7.2. Çözelti Eğirme Koşullarının Membran Performansına Etkisi	30
2.7.3. Kovuklu Elyaf Membranların Kaplanması	33
2.7.4. Dolgulu Karışık Matrisli Kovuklu Elyaf Membranlar	34
2.8. Gazların Polimerik Membranlarda Soğurulması ve Taşınımı	37
3. İNCE FİLM ASİMETRİK PES ve PES/ZIF-8 MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	46
3.1. Giriş.....	46
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	47
3.2.1. Malzemeler	47
3.2.2. ZIF-8 Sentezi	47
3.2.3. Membranların Üretilmesi.....	47
3.2.4. Film Membranların Karakterizasyonu	48
3.2.5. Tek Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	49
3.3. Sonuçlar ve Tartışma.....	49
3.3.1. ZIF-8 Kristallerinin Karakterizasyonu	49
3.3.2. Membranların Morfolojik Özellikleri.....	51
3.3.3. Membranlardan Tek Gaz Geçirgenlik Ölçümleri.....	60
3.4. Varılan Sonuçlar	68

4. KURU- ISLAK FAZ DEĞİŞİM YÖNTEMİ İLE ASİMETRİK PES VE PES/ZIF-8 FİLM MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	69
4.1. Giriş.....	69
4.2. Deneysel Çalışma.....	70
4.2.1. Malzemeler	70
4.2.2. KI Yöntemi ile Membranların Üretilmesi	70
4.2.3. I-KI Yöntemi ile Membranların Üretilmesi	71
4.2.4. Membranların Karakterizasyonu	71
4.2.5. Tek Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	71
4.3. Sonuçlar ve Tartışma.....	71
4.3.1. KI ile Hazırlanan Membranların Morfolojik Özellikleri	71
4.3.2. I-KI ile Hazırlanan Membranların Morfolojik Özellikleri	74
4.3.3. KI Yöntemiyle Üretilen Membranların Gaz Test Sonuçları	76
4.3.4. I-KI Yöntemiyle Üretilmiş Membranların Gaz Test Sonuçları	79
4.4. Varılan Sonuçlar	79
5. İNCE FİLM ASİMETRİK PI ve PI/ZIF-8 MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	81
5.1. Giriş.....	81
5.2. Deneysel Yöntemler.....	81
5.2.1. Malzemeler	81
5.2.2. ZIF-8 Sentezi	82
5.2.3. Membranların Üretilmesi.....	82
5.2.4. Film Membranların ve ZIF-8 Kristallerinin Karakterizasyonu	84
5.2.5. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	84
5.3. Sonuçlar ve Tartışma.....	85
5.3.1. Membran Çözeltilisindeki THF/DMF Oranının Membran Morfolojisine Etkisi.....	85
5.3.2. I-KI Yönteminde Kullanılan Farklı Işık Kaynaklarının Membran Morfolojisine Etkisi	87
5.3.3. IR Işığına Maruz Kalma Süresinin Membran Morfolojisine Etkisi	88
5.3.4. ZIF-8'in Membran Morfolojisine Etkisi.....	93
5.3.5. Buharda Faz Değişim Yönteminin Membran Morfolojisine Etkisi	93
5.3.6. Buharda Faz Değişimi Sırasında IR'a Maruz Kalmanın Membran Morfolojisine Etkisi	94
5.3.7. Membran Çözeltilisindeki THF/DMF Oranının Membranın Gaz Geçirgenliğine Etkisi	95
5.3.8. Kullanılan Işık Kaynağının Membran Geçirgenlik ve Seçiciliğine Etkisi.....	96
5.3.9. IR'a Maruz Kalma Süresinin Membran Geçirgenliğine ve Seçiciliğine Etkisi....	97
5.3.10. Nemin Membran Geçirgenliğine ve İdeal Seçiciliğine Etkisi	98

5.3.11.	ZIF-8 Varlığının Membran Geçirgenlik ve İdeal Seçiciliğine Etkisi	100
5.4.	Varılan Sonuçlar	102
6.	İNCE FİLM SİMETRİK PES/PI HARMAN ve PES/PI/ZIF-8 HARMAN KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	105
6.1.	Giriş.....	105
6.2.	DeneySEL Çalışmalar	106
6.2.1.	Membran Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler	106
6.2.2.	Membranların hazırlanması	106
6.2.3.	Membranların Karakterizasyonu	107
6.3.	Sonuçlar ve Tartışma	108
6.3.1.	Polimer Harmanların Camsı Geçiş Sıcaklığı Tayini	108
6.3.2.	PES/PI ve PES/PI/ZIF-8 İnce Film Membranların Termal Analiz Sonuçları ..	110
6.3.3.	Membranların morfolojik özellikleri	111
6.3.4.	Membranların gaz ayırım performansları	114
6.3.5.	PES/PI/ZIF-8 Membranların Gaz Geçirgenlik Sonuçları	120
6.4.	Varılan Sonuçlar	122
7.	İNCE FİLM ASİMETRİK PES/PI ve PES/PI/ZIF-8 HARMAN MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	124
7.1.	Giriş.....	124
7.2.	DeneySEL Çalışma	124
7.2.1.	Malzemeler	124
7.3.	ZIF-8 Sentezi	125
7.4.	Asimetrik PES/PI Harman Membranların Hazırlanması	125
7.4.1.	PES/PI/ZIF-8 Karışık Matrisli Membranların Hazırlanması	126
7.4.2.	Membranların Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	126
7.5.	Sonuçlar ve Tartışma	127
7.5.1.	ZIF-8 Kristallerinin Karakterizasyonu	127
7.5.2.	Polimer Harmanlı ve Karışık Matrisli Membranların Karakterizasyonu	129
7.5.3.	Polimer Harmanlı ve Karışık Matrisli Membranların Tek Gaz Geçirimlilik Sonuçları	134
7.5.4.	Polimer Harmanlı Membranların Tek Gaz Geçirimlilik Sonuçları	136
7.5.5.	Karışık Matrisli Membranların Tek Gaz Geçirimlilik Sonuçları	139
7.6.	Varılan Sonuçlar	142
8.	ASİMETRİK PES ve PI KOVUKLU ELYAF MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	144
8.1.	Giriş.....	144
8.2.	DeneySEL Çalışma	145

8.2.1.	Malzemeler	145
8.2.2.	Kovuklu Elyaf Membranların Hazırlanması.....	145
8.2.3.	Kovuklu elyaf membranların kaplanması ve ZIF-8 eklenmesi	149
8.2.4.	ZIF-8 Sentezi	150
8.2.5.	Kovuklu elyaf membranların ve ZIF-8 kristallerinin karakterizasyonu.....	150
8.2.6.	Gaz geçirgenlik testleri	150
8.3.	Sonuçlar ve Tartışma	151
8.3.1.	ZIF-8 kristallerinin Karakterizasyonu	151
8.3.2.	Polimer çözeltisi akış hızının membran gaz ayırımı performansına ve membran morfolojisine etkileri.....	154
8.3.3.	Oluk sıvısı akış hızının membran gaz ayırımı performansına ve membran morfolojisine etkileri.....	157
8.3.4.	İplik borusu ile koagülasyon banyosun arasındaki hava boşluğunun membran gaz ayırımı performansına ve membran morfolojisine etkileri.....	169
8.4.	Varılan Sonuçlar	179
9.	İNCE FİLM SİMETRİK PI VE PI/ZIF-8 MEMBRANLAR İLE GAZ SORPSİYONU ..	180
9.1.	Giriş.....	180
9.2.	Deneyisel Çalışma	180
9.2.1.	Malzemeler	180
9.2.2.	ZIF-8 Sentezi	181
9.2.3.	Simetrik Film PI Membranların Üretilmesi	181
9.2.4.	Gaz Soğurma Test Sistemi.....	181
9.3.	Sonuçlar ve Tartışma	183
9.3.1.	Saf Gözeneksiz PI Membranın Gaz Soğurma Kapasitesi	183
9.3.2.	ZIF-8 Varlığının Simetrik Gözeneksiz Karışık Matrisli PI Membranın Gaz Soğurma Kapasitesine Etkisi	186
9.4.	Varılan Sonuçlar	189
10.	İNCE FİLM ASİMETRİK MEMBRANLAR İLE GAZ KARIŞIMLARININ AYIRIMI ...	191
10.1.	Giriş	191
10.2.	Deneyisel Çalışma	191
10.2.1.	Membranların Gaz Karışım Geçirgenlik Ölçümleri	191
10.3.	Sonuçlar ve Tartışma	193
10.3.1.	Membranların Termal Özellikleri	193
10.3.2.	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	194
10.3.3.	Polimer Harmanlı ve Karışık Matrisli Membranların Karışık Gaz Seçicilik Sonuçları	194
10.4.	Varılan Sonuçlar	207
11.	KAYNAKLAR	208

12.	EK: Proje Kapsamında Kurulan ve Kullanılan Sistemlerin Fotoğrafları	220
-----	---	-----

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Membranın besleme, kalan akım ve geçen akım ile şematik sunumu	2
Şekil 2.1. CO ₂ /CH ₄ için Robeson grafiği (Robeson, 1991)	7
Şekil 2.2. H ₂ /CH ₄ için Robeson grafiği (Robeson, 2008)	7
Şekil 2.3. ZIF-8'in kristal yapısı (Bux vd., 2009)	8
Şekil 2.4. Zeolit katkılı membranlarda zeolit-polimer arayüzeyinde oluşan boşlukların taramalı elektron mikroskop görüntüsü (Moore vd., 2005)	14
Şekil 2.5. Üçlü faz diyagramı (Sadrzadeh ve Bhattacharjee, 2013)	15
Şekil 2.6. Farklı oranlarda hazırlanmış PES/MI harman membranların SEM görüntüleri (Han vd. 2010)	18
Şekil 2.7. Hava boşluğu mesafesinin PES/PI/80/20 membranın geçirgenlikleri üzerinde etkisi Kapantaidakis vd. (2002)	19
Şekil 2.8. (a) ve (b) saf PI ve PI/PSf/3/1 membranlarının tam görüntüleri;(c) PDMS kaplamasıyla birlikte %30 Cu ₃ (BTC) ₂ içeren PI; (d) az yakınlaşmayla %30 Cu ₃ (BTC) ₂ içeren PI; (e) çok yakınlaşmayla %30 Cu ₃ (BTC) ₂ içeren PI; (f) yakınlaşmış Cu ₃ (BTC) ₂ /PI arayüzü (Basu vd., 2010)	24
Şekil 2.9. Başlıca kovuklu elyaf membran tiplerinin şematik gösterimi (Baker, 2004)	27
Şekil 2.10. Çözelti eğirme yöntemiyle kovuklu elyaf membran üretim basamakları (Baker, 2004)	29
Şekil 2.11. CO ₂ ve CH ₄ 'e ait 35 °C derecedeki gaz soğurma izotermi PMDA-ODA (●○) Kapton film (▲Δ) (O'Brien vd. 1987)	39
Şekil 2.12. 35°C derecede farklı basınç ve karışım oranlarında PIM-1 polimerinin CH ₄ (a) ve CO ₂ (b) soğurma izotermi (Vopicka vd. 2014).	40
Şekil 2.13. Gaz soğurulma izotermi. Ölçüm sıcaklığı 35 °C (a) HAB-6FDA poliid, (b) 350 °C 60 dakika termal düzenleme, (c) 400 °C 60 dakika termal düzenleme, ve (d) 450 °C 30 dakika termal düzenleme(Smith vd. 2012)	41
Şekil 2.14. C ₆₀ içeriğine bağlı olarak değişen gaz çözünürlükleri(Chung vd. 2003).	42
Şekil 2.15. Saf Matrimid ve Matrimid+%5 C ₆₀ dolgu maddeli polimerin 23°C derecede CO ₂ ve CH ₄ Soğurma kapasitesi (Chung vd. 2003).	43
Şekil 2.16. O ₂ , N ₂ , CO ₂ ve CH ₄ 'ün 35 °C derecede Ultem, Matrimid, Zeolite-4A, HSSZ-13 malzemeleri tarafından soğurulma izotermi (Moore ve Koros, 2007).	44
Şekil 2.17. A; hacimce %14.6 HSSZ-13/ULTEM karışık matrisli membranının O ₂ ve N ₂ soğurma izotermi. B; hacimce %13.6 Zeolite-4A/ULTEM karışık matrisli membranının O ₂ soğurma izotermi (Moore ve Koros, 2007).	44

Şekil 3.1. Tek gaz geçirgenlik ölçüm sistemi akım şeması	49
Şekil 3.2. 60 nm boyutunda sentezlenen ZIF-8 kristallerinin X-ışını kırınım desenleri. Sentez koşulları oda sıcaklığı, 1 saat.	50
Şekil 3.3. ZIF-8 kristallerinin SEM mikrografları	50
Şekil 3.4. (A) çözücü uçurma yöntemiyle üretilen PES film membranın kesit alanının SEM mikrografı, (B) NIPS yöntemiyle üretilen PES film membranın kesit alanının SEM mikrografı.....	51
Şekil 3.5. Çökeltme banyosu (A) saf IPA, (B) %2 su-%98 IPA, (C) %5 su- %95 IPA, (D) %10 su- %90 IPA, (E) %25 su-%75 IPA içeren %17.4 PES-DMF çözeltisinden hazırlanmış membranların kesit alanlarının SEM mikrografları.....	53
Şekil 3.6. Çökeltme banyosu %2 su-%98 IPA içeren , %17.4 PES-DMF çözeltisinden hazırlanmış membranların kesit alanlarının SEM mikrografları.	55
Şekil 3.7. (A)%17.4 PES-DMF çözeltisinden hazırlanmış, (B) %24 PES-DMF çözeltisinden hazırlanmış, (C) %29.6 PES-DMF çözeltisinden hazırlanmış film membranların kesit alanlarının SEM mikrografları. Membranların çökeltme banyoları %10su-%90 IPA'dan oluşmaktadır.	56
Şekil 3.8. (A) saf IPA çökeltme banyosunda hazırlanmış film membranın SEM mikrografı, (B) %25DMF-%75 IPA'dan oluşan çökeltme banyosunda hazırlanmış film membranın SEM mikrografı. Polimer çözeltisinin kütlece oranı %17.4 PES-DMF'dir.	57
Şekil 3.9. %17.4 PES-DMF membrane çözeltisinden hazırlanmış ve %25 su-%75 IPA banyosunda sönümlendirilmiş membranın PDMS ile kaplandıktan sonraki A:Kesit, B:Yüzey SEM mikrografları.....	57
Şekil 3.10. (A) PES membranın, (B) PES'in %5'i oranında kurutulmamış ZIF-8 içeren karışık matrisli membranın, (C) PES'in %5'i oranında kurutulmuş ZIF-8 içeren karışık matrisli membranın SEM mikrografları. Membranların çökeltme banyoları saf IPA'dan oluşmaktadır.	58
Şekil 3.11. Karışık matrisli membranın gözeneksiz seçici tabakasının SEM görüntüsü tavllanmış ZIF-8 içeren(solda), tavlınmamış ZIF-8 içeren (sağda).	59
Şekil 3.12. Karışık matrisli membranın destek tabakasının SEM görüntüsü tavllanmış ZIF-8 içeren(solda), tavlınmamış ZIF-8 içeren (sağda).	60
Şekil 3.13. (A) DMF ile yıkanmış ZIF-8 içeren karışık matrisli membranın kabuk tabak görüntüsü; (B) methanol ile yıkanmış ZIF-8 içeren karışık matrisli membranın kabuk tabaka görüntüsü.	60
Şekil 4.1. NIPS yöntemi (A) ile ve KI yöntemi (B) ile üretilen membranların SEM mikrograflarının karşılaştırılması.....	72

Şekil 4.2. %11 aseton-%23 PES-%66 DMF içeren çözeltiden KI yöntemi ile hazırlanan membranın SEM mikrografı (A) membranın kesit ve (B) membranın kabuk tabaka görüntüsü.....	72
Şekil 4.3. %23 aseton-%23 PES- %54 DMF çözeltisinden KI yöntemi ile hazırlanan membranın SEM mikrografı (A) membranın kesit ve (B) membranın kabuk tabaka görüntüsü.....	73
Şekil 4.4. %29 aseton-%23 PES-%48 DMF çözeltisinden KI yöntemi ile hazırlanan membranın SEM mikrografı (A) membranın kesit ve (B) membranın kabuk tabaka görüntüsü.....	73
Şekil 4.5. %34 aseton-%23 PES-%43 DMF çözeltisinden KI yöntemi ile hazırlanan membranın SEM mikrografı (A) membranın kesit ve (B) membranın kabuk tabaka görüntüsü.....	74
Şekil 4.6. %23 Ast-%23 PES-%54 DMF çözeltisinden 15 dakika ışığa maruz bırakılarak I-KI ile üretilen membranların SEM mikrografları (A) membranın kesit ve (B) geçiş tabaka ve (C) seçici kabuk tabaka görüntüsü.....	75
Şekil 4.7. %23 Ast-%23 PES-%54 DMF çözeltisinden 10 dakika dakika ışığa maruz bırakılarak I-KI ile üretilen membranların SEM mikrografları (A) membranın kesit ve (B) geçiş tabaka ve (C) seçici kabuk tabaka görüntüsü.....	75
Şekil 4.8. %29 Ast-%23 PES-%48 DMF çözeltisinden 15 dakika dakika ışığa maruz bırakılarak I-KI ile üretilen membranların SEM mikrografları (A) membranın kesit ve (B) geçiş tabaka ve (C) seçici kabuk tabaka görüntüsü.....	76
Şekil 4.9 NIPS yöntemiyle ve KI yöntemiyle üretilen membrablara CO ₂ akı ve CO ₂ /CH ₄ ideal seçicilik değerleri.	78
Şekil 5.1. İklimlendirme kabini	83
Şekil 5.2. Gaz geçirgenlik test sistemi.....	84
Şekil 5.3. Farklı THF/DMF oranlarında hazırlanmış 120 sn ampul ışığında IKI yöntemiyle üretilmiş membranların kesit alanı SEM mikrografları (a) %80 THF/DMF oranı, (b) %42 THF/DMF oranı, ve (c) %17 THF/DMF oranı.	86
Şekil 5.4. Farklı THF/DMF oranlarında hazırlanmış 120 sn ampul ışığında IKI yöntemiyle üretilmiş membranların seçici kabuk tabaka kesit alanı SEM mikrografları (a) %80 THF/DMF oranı, (b) %42 THF/DMF oranı, ve (c) %17 THF/DMF oranı.	87
Şekil 5.5. IKI yöntemiyle IR kullanılarak üretilmiş membranın toplam kesit alanı (A), ve seçici kabuk tabaka kesiti (B) SEM mikrografları. IKI yöntemiyle aydınlatma ampülü kullanılarak üretilmiş membranın toplam kesit alanı (C), ve seçici kabuk tabaka kesiti (D) SEM mikrografları. Her iki membran da %42 THF/DMF oranına sahiptir.....	89

Şekil 5.6. Farklı sürelerde IR'a maruz kalmış IKI yöntemiyle %80 nem ortamında hazırlanmış membranların toplam kesit alanlarının SEM mikrografları. (A) 0 sn, (B) 20 sn, (C) 40 sn, (D) 60 sn, (E) 120 sn, (F) 240 sn.	91
Şekil 5.7. Farklı sürelerde IR'a maruz kalmış IKI yöntemiyle %80 nem ortamında hazırlanmış membranların seçici kabuk tabaka SEM mikrografları. (A) 0 sn, (B) 20 sn, (C) 40 sn, (D) 60 sn, (E) 120 sn, (F) 240 sn.	92
Şekil 5.8. (A) 240 sn IR'a maruz bırakılmış IKI yöntemiyle üretilmiş saf PI asimetrik membran. (B) 240 sn IR'a maruz bırakılmış IKI yöntemiyle üretilmiş %10 60 nm ZIF-8 içeren asimetrik PI karışık matrisli membran.	93
Şekil 5.9. (A) 120 saniye IR'a maruz bırakılmış IKI yöntemiyle üretilmiş saf PI asimetrik membran. (B) 120 saniye IR'a maruz bırakılmış ve %80 nemli buharda üretilmiş saf PI asimetrik membran.	94
Şekil 5.10. Buharda faz değişimi yöntemiyle üretilmiş membranın IR ışığına maruz kalan kısmı (A), ve IR ışığına maruz bırakılmamış kısmı (B).	95
Şekil 6.1. Gaz geçirgenlik deney düzeneği	108
Şekil 6.2. Camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi için PES/PI 10/90 membranın DSC analizi	109
Şekil 6.3. DSC analizi sonuçlarının $k=0.6$ olduğunda Taylor-Gordon modeli ile karşılaştırılması.....	110
Şekil 6.4. Saf ve harman membranların TGA eğrileri	111
Şekil 6.5. Saf PI membran kesit SEM görüntüsü	112
Şekil 6.6. Kesit alan görüntüsü PES/PI 50/50	112
Şekil 6.7. Farklı kompozisyonlara sahip harman membranların kesitten alınan SEM microfotoğrafları (a) saf PI; (b) PES/PI 10/90; (c) PES/PI 20/80; (d) PES/PI 75/25; (e) PES/PI 50/50; (f) PES/PI 75/25; (g) PES/PI 90/10.....	113
Şekil 6.8. PES/PI/ZIF-8 20/80/10 membranın SEM görüntüleri	114
Şekil 6.9. Membran içindeki PI yüzdesinin H_2 geçirgenliğine etkisi.....	117
Şekil 6.10. Membran içindeki PI yüzdesinin CO_2 geçirgenliğine etkisi	117
Şekil 6.11. Membran içindeki PI yüzdesinin CH_4 geçirgenliğine etkisi	117
Şekil 6.12. Membran içindeki PI yüzdesinin H_2/CO_2 ideal seçiciliğine etkisi	118
Şekil 6.13. Membran içindeki PI yüzdesinin CO_2/CH_4 ideal seçiciliğine etkisi.....	118
Şekil 6.14. Membran içindeki PI yüzdesinin H_2/CH_4 ideal seçiciliğine etkisi.....	118
Şekil 6.15. Harman membranların H_2/CO_2 çifti için üst sınır çizgisine göre performansı	119
Şekil 6.16. Harman membranların CO_2/CH_4 çifti için üst sınır çizgisine göre performansı...	119
Şekil 6.17. Harman membranların H_2/CH_4 çifti için üst sınır çizgisine göre performansı.....	120
Şekil 6.18. Harman ve karışık matrisli membranların H_2/CO_2 çifti için üst sınır çizgisine göre performansı.....	121

Şekil 6.19. Harman ve karışık matrisli membranların CO ₂ /CH ₄ çifti için üst sınır çizgisine göre performansı.....	122
Şekil 6.20. Harman ve karışık matrisli membranların H ₂ /CH ₄ çifti için üst sınır çizgisine göre performansı.....	122
Şekil 7.1. Sabit basınç-değişken hacim yönteminde kullanılan sistem şeması	127
Şekil 7.2. Üretilen ZIF-8 kristallerinin XRD grafiği	128
Şekil 7.3. ZIF-8 kristallerinin SEM görüntüleri	128
Şekil 7.4. PI36, PES/PI/20/80 ve PES/PI/80/20 membranlarının TGA grafiği	130
Şekil 7.5. PI36, PES/PI/20/80 ve PES/PI/80/20 membranlarının bozunma sıcaklıkları	130
Şekil 7.6. MPI1-P1, PES/PI/ZIF-8/20/80/10 ve PES/PI/ZIF-8/PNA/20/80/10/4 membranlarının TGA grafikleri.....	131
Şekil 7.7. MPI1-P1, PES/PI/ZIF-8/20/80/10 ve PES/PI/ZIF-8/PNA/20/80/10/4 membranlarının bozunma sıcaklıkları	131
Şekil 7.8. (a) PES/PI/20/80 (b) PES/PI/50/50 (c) PES/PI/80/20 (d) PES/PI/ZIF8/20/80/10 (e) PES/PI/ZIF8/PNA/20/80/0/4 (f) PES/PI/ZIF8/PNA/20/80/10/4.....	133
Şekil 7.9. PES/PI/ZIF8/20/80/10 membranındaki ZIF-8 parçacıklarının kümelenmesi.....	134
Şekil 7.10. Kütlece %PI – H ₂ Geçirimsiliği Grafiği	136
Şekil 7.11. Kütlece %PI – CO ₂ Geçirimsiliği Grafiği.....	137
Şekil 7.12. Kütlece %PI – CH ₄ Geçirimsiliği Grafiği.....	138
Şekil 7.13. Kütlece %PI – H ₂ /CO ₂ Seçiciliği Grafiği	138
Şekil 7.14. Kütlece %PI – CO ₂ /CH ₄ ideal seçiciliği grafiği	139
Şekil 7.15. Kütlece %PI – H ₂ /CH ₄ ideal seçicilik grafiği	140
Şekil 7.16. H ₂ Geçirimsiliği – H ₂ /CO ₂ Seçiciliği Grafiği.....	141
Şekil 7.17. CO ₂ geçirimsiliği – CO ₂ /CH ₄ seçiciliği grafiği	141
Şekil 7.18. H ₂ geçirimsiliği – H ₂ /CH ₄ seçiciliği grafiği.....	142
Şekil 8.1. İki ağızlı ıplık borusunun şematik gösterimi	145
Şekil 8.2. Çözelti eğirme yöntemiyle kovuklu elyaf membran üretimi.....	146
Şekil 8.3. Kovuklu elyaf membranların kaplamasının yapıldığı düzenek (a), kaplama düzeneği için hazırlanan kovuklu elyaf membran modülü (b).....	149
Şekil 8.4. Kovuklu elyaf membran test modülü	151
Şekil 8.5. Kovuklu elyaf membran gaz geçirgenlik test sistemi	152
Şekil 8.6. ZIF-8 kristallerinin X Işını Difraksiyonu deseni	152
Şekil 8.7. ZIF-8 kristallerinin N ₂ adsorpsiyon -desorpsiyon izotermi.....	153
Şekil 8.8. ZIF-8 kristallerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	154
Şekil 8.9. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 12 b) PI.B20.D100.AG 12	156

Şekil 8.10. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B40.D30.AG 12 b) PI.B40.D100.AG 12	157
Şekil 8.11. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 6 b) PI.B30.D30.AG 6	159
Şekil 8.12. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 12 b) PI.B30.D30.AG 12	160
Şekil 8.13. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:7:63 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 6 b) PI.B40.D30.AG 6	161
Şekil 8.14. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:7:63 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D100.AG 10 b) PI.B40.D100.AG 10	162
Şekil 8.15. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B30.D30.AG 20 b) PI.B40.D30.AG 20	163
Şekil 8.16. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 12 b) PI.B40.D30.AG 12	164
Şekil 8.17. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B30.D100.AG 12 b) PI.B40.D100.AG 12	165
Şekil 8.18. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak üretilen PI.B20.D30.AG 12 kodlu kovuklu elyaf membran a) (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 b) (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:7:63	168
Şekil 8.19. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak üretilen PI.B30.D30.AG 12 kodlu kovuklu elyaf membran a) (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 b) (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:7:63	169
Şekil 8.20. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 12 b) PI.B20.D30.AG 6	171
Şekil 8.21. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B30.D30.AG 12 b) PI.B30.D30.AG 6	172

Şekil 8.22. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B40.D30.AG 12 b) PI.B40.D30.AG 6	173
Şekil 8.23. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 12 b) PI.B20.D30.AG 20	174
Şekil 8.24. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B40.D30.AG 12 b) PI.B40.D30.AG 20	175
Şekil 8.25. a) Kaplama yapılmayan kovuklu elyaf membran b) PEBAX 1657 çözeltisi ile kaplanan aynı özellikteki kovuklu elyaf membran	177
Şekil 8.26. a) Kaplama yapılmayan kovuklu elyaf membran b) ZIF-8/PEBAX 1657 çözeltisi ile kaplanan aynı özellikteki kovuklu elyaf membran	178
Şekil 9.1. Gaz soğurma kapasitesi ölçümü için hazırlanacak olan test sisteminin blok diagramı	183
Şekil 9.2. Gaz soğurma test sistemi	183
Şekil 9.3. Saf CO ₂ ve saf CH ₄ 'ün gözeneksiz simetrik saf PI membranda 35 °C'de soğrulma izotermi.	184
Şekil 9.4. CO ₂ 'nin, saf CO ₂ ve üç farklı bileşimdeki CH ₄ -CO ₂ gaz karışımlarında simetrik saf PI membranında 35 °C'de soğrulma izotermi.	185
Şekil 9.5. CH ₄ 'ün, saf CH ₄ ve üç farklı bileşimdeki CH ₄ -CO ₂ gaz karışımlarında simetrik saf PI membranında 35 °C'de soğrulma izotermi.	185
Şekil 9.6. Saf CH ₄ 'ün ve saf CO ₂ 'nin, simetrik saf PI membranında ve %10 ZIF-8 içeren karışık matrisli simetrik MPI membranında 35 °C'de soğrulma izotermi.	186
Şekil 9.7. CO ₂ 'nin, saf CO ₂ ve iki farklı bileşimdeki CH ₄ -CO ₂ gaz karışımlarında simetrik karışık matrisli %10 ZIF-8 içeren PI membranında 35 °C'de soğrulma izotermi.	187
Şekil 9.8. CH ₄ 'ün, saf CH ₄ ve iki farklı bileşimdeki CH ₄ -CO ₂ gaz karışımlarında simetrik karışık matrisli %10 ZIF-8 içeren PI membranında 35 °C'de soğrulma izotermi.	187
Şekil 9.9. Saf PI ve karışık matrisli PI membranın %27 CH ₄ - %73 CO ₂ karışımında ve 35 °C'de CO ₂ soğurma izotermi.	188
Şekil 9.10. Saf PI ve karışık matrisli PI membranın %49 CH ₄ - %51 CO ₂ karışımında ve 35 °C'de CO ₂ soğurma izotermi.	188
Şekil 9.11. Saf PI ve karışık matrisli PI membranın %27 CH ₄ - %73 CO ₂ karışımında ve 35 °C'de CH ₄ soğurma izotermi.	189
Şekil 9.12. Saf PI ve karışık matrisli PI membranın %49 CH ₄ - %51 CO ₂ karışımında ve 35 °C'de CH ₄ soğurma izotermi.	189
Şekil 10.1. Gaz Karışımı Geçirgenlik Ölçüm Sistemi	192

Şekil 10.2. Gaz karışımlarının ayırımında kullanılan membranlarının kesitlerinin SEM görüntüleri, M2 (A), M3 (B), M4(C).	194
Şekil 10.3. M1 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı geçirimsilik değerleri.....	196
Şekil 10.4. M1 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı CO ₂ /CH ₄ seçicilik değerleri.....	196
Şekil 10.5. M1 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CO ₂ yüzdesi	197
Şekil 10.6. M1 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CH ₄ yüzdesi	197
Şekil 10.7. M2 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı geçirimsilik değerleri.....	199
Şekil 10.8. M2 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı CO ₂ /CH ₄ seçicilik değerleri.....	199
Şekil 10.9. M2 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CO ₂ yüzdesi	200
Şekil 10.10. M2 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CH ₄ yüzdesi	200
Şekil 10.11. M3 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı geçirimsilik değerleri.....	202
Şekil 10.12. M3 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı CO ₂ /CH ₄ seçicilik değerleri	202
Şekil 10.13. M3 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CO ₂ yüzdesi	203
Şekil 10.14. M3 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CH ₄ yüzdesi	203
Şekil 10.15. M4 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı geçirimsilik değerleri.....	205
Şekil 10.16. M4 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı CO ₂ /CH ₄ seçicilik değerleri	205
Şekil 10.17. M4 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CO ₂ yüzdesi	206
Şekil 10.18. M4 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CH ₄ yüzdesi	206
Şekil A1. Bu proje kapsamında üretilen koşullandırılmış ortam kabini	220
Şekil A2. Bu proje kapsamında kurulan tek gaz geçirimsiliği test sistemi	220
Şekil A3. Bu proje kapsamında kurulan çözelti eğirme sisteminde polimer çözeltisi ve oluk sıvısının iplik borusuna gönderilmesinde kullanılan pompalar	221
Şekil A4. Bu proje kapsamında kurulan çözelti eğirme yöntemi ile kovuklu elyaf membran üretiminde kullanılan çözelti eğirme sistemi	221
Şekil A5. Bu proje kapsamında kurulan kovuklu elyaf membranlar gaz geçirimsiliği test sistemi.....	222
Şekil A6. Bu proje kapsamında kurulan kızılötesi kurutma ünitesi ve kovuklu elyaf membran kaplama sistemi	222

Şekil A7. Proje çerçevesinde kurulan gaz karışımı ayırım sistemi ve laboratuvarımızda mevcut olan gaz karışım ayırım sistemi için kullanılan GC cihazı	223
Şekil A8. Proje çerçevesinde kurulan gaz karışımı ayırım sistemi	223
Şekil A9. Proje kapsamında kurulan tek gaz geçirgenlik test sistemi.....	224
Şekil A10. Proje kapsamında kurulan tek gaz geçirgenlik test sisteminin fırın ve membran modülleri (solda), fırının sıcaklık kontrol ünitesi (sağda)	224
Şekil A11. Proje kapsamında kurulan tek gaz geçirgenlik test sisteminin besleme manifoldu (solda), süzüntü kısmı (sağda).	225
Şekil A12. Proje kapsamında kurulan gaz soğurma test sistemi.....	225
Şekil A13. Proje kapsamında kurulan gaz soğurma test sisteminin gaz karışımı hazırlama tankı (solda), sistemin fırını, rezervuar numune hazneleri (sağda).....	226
Şekil A14. Proje kapsamında kurulan gaz soğurma test sisteminin rezervuar ve numune basınç ölçerleri ve basınç gösterge ünitesi.....	226
Şekil A15. Proje kapsamında kurulan gaz soğurma test sisteminin fırın sıcaklık kontrol ünitesi ve süzüntü (retentate) toplama haznesi.....	227

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Endüstriyel membran uygulama alanları	5
Tablo 2.2. Gaz ayırım polimerik membranlarının geçirgenlik değerleri (Barrer).....	6
Tablo 2.3. Zeolit ve MOF katkılı camsı polimer karışık matrisli membranların gaz ayırma performansları.....	10
Tablo 2.4. PES/PI/30/70 harman membranın gaz geçirgenlikleri (Han vd., 2010).....	18
Tablo 2.5. PES/PI harman membranların camlaşma ve bozulma sıcaklıkları (Rafiq vd. 2011)	20
Tablo 2.6. Hazırlanan karışık matrisli membranların TGA analizi (Rafiq vd. 2012).....	25
Tablo 2.7. Saf ve karışık gaz seçicilik sonuçları	25
Tablo 2.8. Kovuklu elyaf membran üretiminde kullanılan polimer tipleri (Feng, Khulbe, Matsuura, & Ismail, 2013) (Baker, 2004)	28
Tablo 2.9. Oluk sıvısı tipi ve kompozisyonunun membran gaz ayırım performansına etkisi ..	30
Tablo 2.10. Polimer çözeltisine eklenen çözücü-olmayan sıvı tipinin membran gaz ayırım performansına etkisi	31
Tablo 2.11. Polimer çözeltisi konsantrasyonunun membran gaz ayırım performansına etkisi	32
Tablo 2.12. Farklı akış açılarının membran gaz ayırım performansına etkisi.....	32
Tablo 2.13. Membran sarma işleminin membran gaz ayırım performansına etkisi.....	32
Tablo 2.14. Hava boşluğunun mesafesinin membranın gaz geçirgenliğine etkisi	33
Tablo 2.15. Kovuklu elyaf membranların kaplanması membran performansına etkisi	34
Tablo 2.16. Farklı polimerik kovuklu elyaf membranlarda kullanılan dolgu maddelerinin membran gaz ayırım performansına etkisi	35
Tablo 2.17. ULTEM, Matrimid polimerleri ile Zeolite-4A ve HSSZ-13 moleküler eleklerinin Langmuir ve Henry tipi soğurma katsayıları (Moore ve Koros, 2007).....	45
Tablo 3.1. DMF ve PES'in çözücüsü olmayan kimyasalların Hansen çözünürlük parametreleri ve birbirleriyle etkileşimleri.	52
Tablo 3.2. Saf PES asimetrik membranın çökeltme banyosundaki su miktarına bağlı olarak değişen kabuk tabaka, destek tabaka kalınlıkları ve gözenek yapıları.	54
Tablo 3.3. %10su-%90 IPA banyosunda hazırlanmış asimetrik PES membranların, çözeltideki PES-DMF derişimine bağlı olarak değişen kabuk tabaka, destek tabaka kalınlıkları ve gözenek yapıları.	55

Tablo 3.4. %17.4 PES-DMF çözeltisinden hazırlanmış PES asimetric membranlarının çökeltme banyosundaki DMF miktarına bağılı olarak değışen kabuk tabaka, destek tabaka kalınlıkları ve gözenek yapıları.....	56
Tablo 3.5. Membrandaki ZIF-8 miktarına bağılı olarak değışen kabuk tabaka, destek tabaka kalınlıkları ve gözenek yapıları.	59
Tablo 3.6. PES film membran performansının üretim yöntemine bağılı olarak değışimi.	61
Tablo 3.7. Çökeltme banyosu saf IPA'dan oluşan PES film membranların gaz test sonuçları.	62
Tablo 3.8. Çökeltme banyosunun su derişimine bağılı olarak değışen geçirimlilik ve seçicilik değerleri.....	62
Tablo 3.9. Polimer çözücüsünün derişiminin membran akısı ve seçiciliğine etkisi.....	63
Tablo 3.10. Membran çözeltisindeki polimer derişiminin membran akısı ve seçiciliğine etkisi.	64
Tablo 3.11. Çökeltme banyosundaki DMF derişiminin membran akısı ve seçiciliğine etkisi. .	64
Tablo 3.12. Çökeltme banyosu %10 su-%90 IPA'dan oluşan PES/%4 pNA 'dan oluşan film membranların gaz akı değerleri ve seçicilikleri.	65
Tablo 3.13. Saf IPA banyosunda hazırlanmış tavllanmış ZIF-8 içeren karışık matrisli membranların gaz test sonuçları.	66
Tablo 3.14. Saf IPA banyosunda hazırlanmış tavlammamış ZIF-8 içeren karışık matrisli membranların gaz test sonuçları.	67
Tablo 3.15. Çökeltme banyosu %5 su-%95 IPA'dan oluşan ve %10 60 nm tavlammamış ZIF- 8 kristali içeren film membranların gaz akı değerleri ve seçicilikleri.	67
Tablo 3.16. Çökeltme banyosu %10 su-%95 IPA'dan oluşan ve 60 nm tavlammamış ZIF-8 kristali içeren film membranların gaz akı değerleri ve seçicilikleri.	67
Tablo 4.1. KI yöntemiyle üretilen PES asimetric membranların membran çözeltisindeki aseton miktarına bağılı olarak değışen kabuk tabaka ve membran kalınlıkları ve gözenek yapıları.	74
Tablo 4.2. KI yöntemiyle üretilmiş membranların gaz test sonuçları.	77
Tablo 4.3. I-KI yöntemiyle üretilmiş membranların gaz test sonuçları. Işığa maruz kalma süreleri 10 ve 15 dakika.....	79
Tablo 5.1. THF/DMF oranının IKI yöntemiyle hazırlanmış asimetric PI membranların morfolojik yapısına etkisi.....	86
Tablo 5.2. IR'a maruz kalma süresinin IKI yöntemiyle hazırlanmış asimetric PI membranların morfolojik yapısına etkisi.....	90
Tablo 5.3 THF/DMF oranının membranın geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi.....	96
Tablo 5.4. IR ve Aydınlatma Ampülü Kullanımının Membranın Geçirgenliğine ve Seçiciliğine Etkisi.	97

Tablo 5.5. IR'a Maruz Kalma Süresinin Membranın Geçirgenliğine ve Seçiciliğine Etkisi.	98
Tablo 5.6. IR Kullanılarak İKİ Yöntemiyle Üretilen Membranlarda Nemin Membranın Geçirgenliği ve Seçiciliğine Etkisi.	100
Tablo 5.7. IR Kullanılarak İKİ Yöntemiyle Üretilen Membranlarda ZIF-8'in Eklenmesinin Membranın Geçirgenliğine ve Seçiciliğine Etkisi.	102
Tablo 6.1. Hazırlanan harman membranların bileşimleri.....	107
Tablo 6.2. Homojen harman membranların DSC Sonuçları.....	109
Tablo 6.3. İnce film PES, PI, PES/PI ve PES/PI/ZIF-8 membranların TGA sonuçları.....	111
Tablo 6.4. Çeşitli membranların gaz geçirgenlik performans sonuçları.....	115
Table 6.5. Saf PI ve PES geçirgenlikleri kullanılarak harman membranların hesaplanmış geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri.....	116
Tablo 6.6. PES/ZIF-8 (%10), PI/ZIF-8 (%10), PES/PI 20/80 ve PES/PI/ZIF-8 20/80/10 ince film membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları	121
Tablo 7.1. Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları	129
Tablo 7.2. Üretilen membranların DSC sonuçları.....	132
Tablo 7.3. Polimer harman ve karışık matrisli membranların H ₂ , CO ₂ ,CH ₄ geçirimlilikleri....	135
Tablo 7.4. Karşılaştırma için seçilen polimer harmanlı membranlar ve onların geçirimlilik-seçicilik değerleri	136
Tablo 7.5. Polimer harmanlı ve karışık matrisli membranların tek gaz geçirimlilikleri ve ideal seçicilikleri.....	140
Tablo 8.1. Membran polimer tipine göre elde edilen CO ₂ /CH ₄ seçiciliği.....	144
Tablo 8.2. Sabit tutulan çözelti eğirme koşulları	146
Tablo 8.3. Çözelti eğirme koşullarına göre membran kodları.....	147
Tablo 8.4. Polimer çözeltisi akış hızının membran gaz ayırım performansına etkisi.....	154
Tablo 8.5. Oluk sıvısı akış hızının membran gaz ayırım performansına etkisi.....	158
Tablo 8.6. Polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesinin membran gaz ayırım performansına etkisi	166
Tablo 8.7. İplik borusu ile koagülasyon banyosunun arasındaki hava boşluğunun membran gaz ayırım performansına etkisi.....	170
Tablo 8.8. PEBAX 1657 polimer çözeltisi ile yapılan kaplamanın membran gaz ayırım performansına etkisi	176
Tablo 10.1. Gaz karışımlarının ayırımında kullanılan membranların kompozisyonu (kütlece)	193
Tablo 10.2. Karışık gaz ayırımı için kullanılan membranların TGA sonuçları.....	193
Tablo 10.3. Karışık gaz ayırımı için kullanılan membranların DSC sonuçları	193
Tablo 10.4. M1 membranının farklı sıcaklıklarda CO ₂ ve CH ₄ geçirimlilikleri ve CO ₂ /CH ₄ ideal seçicilikleri.....	195

Tablo 10.5. M1 membranının farklı sıcaklıklardaki CO ₂ /CH ₄ karışımı geçirimsilikleri, CO ₂ /CH ₄ seçicilikleri ve süzüntü kompozisyonu	195
Tablo 10.6. M2 membranının farklı sıcaklıklarda CO ₂ ve CH ₄ geçirimsilikleri ve CO ₂ /CH ₄ ideal seçicilikleri.....	198
Tablo 10.7. M2 membranının farklı sıcaklıklardaki CO ₂ /CH ₄ karışımı geçirimsilikleri, CO ₂ /CH ₄ seçicilikleri ve süzüntü kompozisyonu	198
Tablo 10.8. M3 membranının farklı sıcaklıklarda CO ₂ ve CH ₄ geçirimsilikleri ve CO ₂ /CH ₄ ideal seçicilikleri.....	201
Tablo 10.9. M3 membranının farklı sıcaklıklardaki CO ₂ /CH ₄ karışımı geçirimsilikleri, CO ₂ /CH ₄ seçicilikleri ve süzüntü kompozisyonu	201
Tablo 10.10. M4 membranının farklı sıcaklıklarda CO ₂ ve CH ₄ geçirimsilikleri ve CO ₂ /CH ₄ ideal seçicilikleri	204
Tablo 10.11. M4 membranının farklı sıcaklıklardaki CO ₂ /CH ₄ karışımı geçirimsilikleri, CO ₂ /CH ₄ seçicilikleri ve süzüntü kompozisyonu	204

ÖZET

Toplumların enerji ihtiyacı günden güne artarken, ana enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtlar sınırlı miktardadır ve bu yakıtların kullanımı çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarına ve enerji verimliliği yüksek saflaştırma teknolojilerine ihtiyaç vardır. Organik atıkların fermantasyonu ile elde edilen biyogaz yenilenebilir enerji kaynağı olarak büyük bir potansiyele sahiptir.

Kimya sanayiinde gazların saflaştırılması için membranla ayırım teknolojileri üzerinde son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır. Membranların kullanım alanlarından birisi de biyogazın saflaştırılması işlemidir. Bu projede biyogazın saflaştırılması için kullanılabilecek nitelikte karışık matrisli polimerik membranların geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Proje kapsamında simetrik ve asimetrik ince film membranlar ve kovuklu elyaf membranlar üretilmiştir. Simetrik membranların üretiminde çözücü buharlaştırma yöntemi, asimetrik film ve kovuklu elyaf membranların üretiminde ise ıslak/kuru faz değişim yöntemi kullanılmıştır. Islak/kuru faz değişim yönteminde, polimer film çözeltisi görünür ışık veren lamba altında ve kızılötesi lamba altında kuru faz değişimine tutulmuştur, böylece membran yüzeyinde ince bir kabuk tabaka oluşturulmuştur. Islak faz değişim bölümünde ise çözücü olmayan madde içeren sıvı içinde ya da çözücü olmayan maddenin buharında faz ayırımı ile makrogözenekli destek tabaka oluşturulmuştur.

Membranlar saf polietersülfon (PES), saf poliidimid (PI) ve farklı oranlarda PES/PI içeren harman polimerlerden hazırlanmıştır. Dolgu maddesi olarak tanecik boyu 20-60 nm arası olan ZIF-8 kullanılmıştır. Elde edilen polimer ve karışık matris membranlar DSC, TGA ve SEM ile karakterize edilmiştir. Proje kapsamında üretilen membranların seçici geçirgen kabuk tabaka kalınlığı üretim yöntemine bağlı olarak 30 nm- 50 µm arasında değişmektedir.

Membranların H_2 , CO_2 ve CH_4 tek gaz geçirgenlikleri $35^\circ C$ 'de ölçülmüştür. CO_2 ve CH_4 tek gaz geçirgenlikleri 0.3 ve 2.5 GPU arasında ve CO_2/CH_4 ideal seçicilikleri ise 29 ve 49 arasındadır. Ayrıca membranların saf CO_2 , saf CH_4 ve farklı kompozisyonlara sahip CO_2/CH_4 karışımlarının sorpsiyon kapasiteleri ve izotermeleri belirlenmiştir. Membranların 6 bar'da CO_2/CH_4 ideal adsorpsiyon seçiciliği ve %70 CH_4 /%30 CO_2 karışımı için adsorpsiyon seçiciliği sırasıyla yaklaşık 3 ve 1.5'dir.

Proje de üretilen bazı membranlar ile %30-70 CH_4 içeren CO_2/CH_4 karışımlarının ayırımı çalışılmıştır. %70 CH_4 /%30 CO_2 içeren gaz karışımlarının ayırımında seçicilik 174.5, geçirimsizlik ise 2.36 GPU'dur.

Anahtar Sözcükler: karışık matrisli membran, kovuklu elyaf membran, gas sorpsiyonu, gaz ayırımı, kızılötesi ısı ile membrane sentezi

ABSTRACT

Although the energy demand of the world has been continuously increasing, the fossil fuels that are currently the main energy source have limited reserves and cause environmental problems. Therefore, renewable energy sources and energy efficient separation technologies are required. Biogas, which is produced by fermentation of organic waste, has a great potential as the renewable energy source.

An intensive research has been carried out recently on the membrane separation for the purification of gases in chemical process industries. One of the application areas of membranes is biogas upgrading. In this project, it was aimed to develop mixed matrix polymeric membranes that can be used in biogas purification.

In the project, symmetrical and asymmetrical thin film membranes, and hollow fiber membranes were produced. The symmetrical membranes were prepared by solvent evaporation method, on the other hand asymmetrical and hollow fiber membranes were prepared dry/wet phase inversion method. In the dry phase inversion part, the polymer solution was exposed to a daylight lamp or a infrared lamp to create a thin skin layer on the membrane surface. The wet phase inversion was carried out in the coagulation bath of liquid nonsolvent or in the vapor of nonsolvent to obtain macroporous support layer.

The membranes were produced from pure polyethersulfone (PES), pure polyimide (PI) or PES/PI blends. ZIF-8 with a particle size of 20-60 nm was used as the filler in membrane preparation. The membranes were characterized by DSC, TGA and SEM. The membranes produced in this project has a skin layer thickness of 30 nm and 50 μ m depending on the membrane production method.

The single gas permeances of H_2 , CO_2 and CH_4 were measured at 35°C. The CO_2 and CH_4 single gas permeances were between 0.3 and 2.5 GPU, and CO_2/CH_4 ideal selectivities were between 29 and 49. Besides, the sorption capacities of membranes for pure CO_2 , pure CH_4 ve CO_2/CH_4 mixtures were determined. The respective CO_2/CH_4 ideal adsorption selectivity and the adsorption selectivity for %70 CH_4 /%30 CO_2 mixtures were 3 and 1.5.

Some of the membranes were used to separate CO_2/CH_4 mixtures containing 30-70% CH_4 . The highest separation selectivity was 174.5 and permeance was 2.36 GPU.

Key Words: mixed matrix membrane, hollow fiber membrane, gas sorption, gas separation, membrane preparation under infrared

1. GİRİŞ

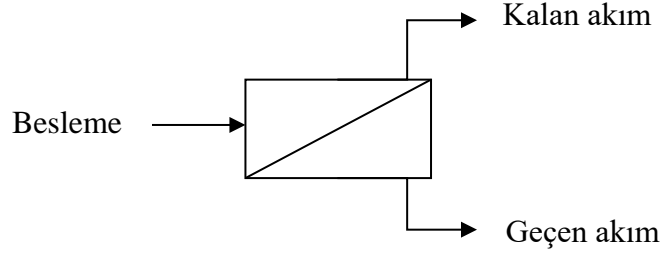
Son yüzyılda dünya nüfusunun yaklaşık üç kat artması ve hızlı sanayileşme sonucu küresel enerji tüketimi 1900'lerin başında 20 quad iken 2010 yılında 530 quad seviyelerine çıkmıştır (US Energy, 2013). Küresel ölçekte ihtiyaç duyulan enerjinin çok büyük bir kısmının temin edildiği fosil yakıtların neden olduğu çevre sorunları ve sınırlı rezervler nedeniyle, son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını bütün dünyada teşvik edilmektedir. Benzer bir değişim ekonomik olarak hızla büyüyen ülkemizde de gerçekleşmiş ve Türkiye'nin 2010 yılındaki toplam enerji tüketimi 3.3 quad seviyesine çıkmıştır (Dünya Enerji Konseyi). Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ülkemizde de teşvik edilmektedir. Bu kaynaklarından birisi de bitkisel, hayvansal ya da şehir ve sanayi atıklardan oluşan biyokütlenin fermantasyonu sonucu elde edilen biyogazdır.

Biyogaz bir karışım olup tipik kompozisyonu %55-70 metan; %30-45 karbondioksit; %1-5 doymuş su buharı; %0-5 azot; <1% oksijen; % 0-0.5 hidrojen sülfür ve % 0-0.05 amonyaktır (Biomass Energy). Biyogaz üretim sürecinin esas amacı metan elde etmek olduğundan, biyogazın enerji yoğunluğunu düşüren karışımdaki diğer maddelerin ayrılması gerekmektedir.

Metandan karbondioksiti ayırmanın kimyasal çözücü yardımıyla soğurma, dondurumlu damıtma, basınç salımlı yüzey tutunumu ve membranlı ayırım gibi farklı yöntemleri vardır. Bu yöntemler arasında membran teknolojisi faz değişimi gerektirmemesi nedeniyle enerji verimliliği açısından en iyi olanlardan birisidir. Ayrıca kimyasal soğurma yönteminde olduğu gibi çevre ve insan sağlığına zararlı kimyasalların kullanımına ihtiyaç duyulmaz. Bu özellikleri ile çevre dostu bir teknoloji olan membranlı ayırım süreçleri, orta ölçekteki tesisler ve çok yüksek saflığın gerekmediği sistemlerde kullanıma uygundur. Gaz debisinin çok yüksek olmaması ve CO₂ miktarının %2'nin altında yeterli kabul edilmesi nedeniyle membranlı ayırım süreçlerinin biyogaz saflaştırılmasında kullanımı mümkündür.

Membranlar bir karışımdaki bazı bileşenlerin diğerlerinden daha hızlı geçtiği yarı-geçirgen engellerdir (Mulder, 1996). Membran ayırma süreçleri, karışımdaki bir veya daha fazla bileşenin bir itici güç yardımıyla membranın bir yüzeyinden diğer yüzeyine taşınması ve böylece karışımdan ayrılması prensibine dayanır. Membranlı ayırım süreçlerinde membrandan geçen bileşenlerin oluşturduğu akım geçen akım ve geçemeyenlerin oluşturduğu akım ise kalan akımı olarak adlandırılır (Şekil 1.1).

$$1 \text{ quad} = 1.055 \times 10^{15} \text{ kJ}$$



Şekil 1.1. Membranın besleme, kalan akım ve geçen akım ile şematik sunumu

Ayırma işlemlerinde membran performansı seçicilik ve geçirgenlik değerleri ile gösterilir. Bir gazın membrandan geçirgenliği aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$Geçirimlilik^* = \frac{Molar\ akı}{İtici\ Güç}$$

$$Gerçirgenlik^{**} = Geçirimlilik \times Membran\ kalınlığı$$

İtici güç, genellikle membranın besleme ve geçen akım kısmı arasındaki basınç farkıdır. Geçirimlilik birimi olarak genellikle “gas permeation unit” (1 GPU=10⁻⁶ cm³(STP)/ cm²·s·cm-Hg), geçirgenlik için ise “Barrer” (1 Barrer=10⁻¹⁰ cm³(STP)·cm/cm²·s·cm-Hg) olarak kullanılır. Gerçirgenlik membran malzemesine ait bir özellik iken geçirimlilik membrana özel bir değerdir.

Membran performansının ifadesinde ideal seçicilik; tek gaz geçirgenliklerinin ya da geçirimliliklerinin oranı; seçicilik (ayırım faktörü) ise; geçen akım ve kalan akımdaki kompozisyonları temel alan bir tanımdır.

$$İdeal\ Seçicilik_{A/B} = \frac{A\ gazının\ Geçirgenliği}{B\ gazının\ Geçirgenliği}$$

$$Seçicilik\ (ayırım\ faktörü) = \frac{[X_A/X_B]_{geçen}}{[X_A/X_B]_{kalan}}$$

X_i , geçen veya kalan akımdaki karışımlardaki bileşenlerin mol kesiridir.

$$Permeance^* = (Molar\ flux)/(Driving\ force)$$

$$Permeability^{**} = Permeance \times membrane\ thickness$$

Bir membranın geçirgenlik ve seçicilik değerleri arasındaki ilişki genellikle ters orantılı olup, geçirgenlik arttıkça seçicilik düşmektedir. Endüstriyel olarak seçiciliği yüksek ancak geçirgenliği düşük bir membranın kullanılabilirliği yoktur. Bu nedenle yüksek seçiciliğe ve yüksek geçirgenliğe sahip membranların sentezlenmesi endüstriyel kullanım açısından önemlidir.

Gaz ayırım membranı yapmak için araştırmalar genellikle polimerler, zeolitler, karbon moleküler elekler, çeşitli seramikler (silikonkarbid, çinkooksit, titanyumoksit gibi) ve metaller (paladyum ve gümüş gibi) üzerinde yoğunlaşmıştır. Polimerler gerek ucuzlukları gerekse kolay işlenebilirlikleri nedeniyle membran yapımında en çok tercih edilen malzemelerdir.

Membranlı gaz ayırım süreçlerinin verimini arttırmak ve daha ekonomik hale getirmek için seçiciliği ve geçirgenliği yüksek membranların geliştirilmesi gerekmektedir. Polimerik membranların gaz ayırım performansını arttırmak için nano-gözenekli dolgu malzemeleri polimer içerisine eklenerek karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır (Süer vd. 1994, Mahajan vd., 2000). Bu tip membranlarda çoğunlukla aluminosilikat yapıya sahip zeolitler dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Ancak inorganik zeolitler ile polimer arasındaki uyum sorunları nedeniyle zeolit kristallerinin etrafında boşluklar oluşmakta ve membranların performansı beklenen ölçüde artmamaktadır. Bu sorunun giderilmesi için membran formülasyonuna uyumlaştırıcı görevi üstlenecek katkı maddeleri katılarak üçlü karışık matrisli membranlar üretilmiştir (Karatay vd. 2010).

Son yıllarda geliştirilen metal organik çatıya (MOF) sahip nano-gözenekli kristaller membranlarda dolgu maddesi olarak kullanılmıştır (Ordenez vd. 2010, Song vd. 2012). Bu malzemelerin zeolitler gibi gözenekli yapılarının yanı sıra organik çatıları nedeniyle polimerlerle daha uyumlu olacağı ve karışık matrisli membranların daha yüksek gaz ayırım performansı göstereceği öngörülmüştür. ZIF-8 gas adsorblama kapasitesi, kimyasal ve ısıl dayanıklılığı yüksek bir malzemedir. Yaklaşık 0.34 nm boyundaki gözenek çapı ve 1300–1600 m²/g'ı bulan yüksek yüzey alanı ile kinetik çapları küçük gazların ayırımı için kullanılabilecek uygun bir membran malzemesidir (Phan vd. 2010).

Yüksek geçirgenliklere sahip membranların üretimi için uygulanabilecek bir diğer yöntemde membranların tek bir tip polimer yerine bir polimer karışımından hazırlanması ve iki polimer arasında sinerjik bir etki oluşturmaya çalışmaktır. Bu amaçla harman polimerik membranlar konusunda araştırmalar yürütülmektedir (Kato vd. 1997, Sato vd. 1998).

Membran üretiminde kullanılan polimerin bir özelliği olan geçirgenliği arttırmak için çoğunlukla polimer kimyası ile ilgili değişiklikler gerekmektedir. Öte yandan kalınlığı çok düşük olan membranlar ile yüksek geçirgenlik ya da akı değerlerine ulaşmak mümkündür. Membranın bir özelliği olan yüksek geçirgenlik elde etmek için membran üretim koşullarının seçici ince membranlar üretilebilecek şekilde belirlenmesi gerekir. Asimetrik yapıya sahip film

ya da kovuklu elyaf membranlar, makro gözenekli bir destek tabak üzerinde çok ince bir seçici tabakadan oluşur.

Simetrik polimerik membranlar çözücü buharlaştırma yöntemi ile (sovent evaporation) üretilmekte olup bu tip membranlar genellikle 70-100 µm kalınlıkta olmaktadır. Çözücü olmayan madde kullanarak faz değişimi yöntemi (nonsolvent induced phase separation-NIPS) ile ise çok ince ayırıcı tabakaya sahip asimetrik membranların üretimi konusunda çalışmalar yürütülmektedir (Lau vd. 1991, Idris vd. 2006).

Bu projenin konusu doğal gaz ve biyogaz'da bulunan metanın saflaştırılması için kullanılacak yüksek akı değerlerine sahip seçici polimerik ve karışık matrisli membranların üretilmesidir. Membranlarda polimer faz olarak saf PES ve PI, harman PES/PI kullanılmıştır. Karışık matrisli membranların üretilmesinde dolgu maddesi olarak 60 nm boyutlarında ZIF-8 ve uyumlaştırıcı olarak p-nitroanilin (pNA) kullanılmıştır.

Membranlar çözücü buharlaştırma ve sıvı/buhar fazlarında çözücü olmayan madde kullanarak faz değişimi yöntemleri ile ince film ve kovuklu elyaf şeklinde hazırlanmıştır. Üretilen membranlar ve membran malzemeleri XRD, SEM, DSC ve TGA ile karakterize edilmiştir. Membranları gaz ayırım potansiyelleri H₂, CO₂ ve CH₄ tek gaz geçirgenlik ölçümleri, CO₂/CH₄ gaz karışımlarının ayırımı ve gaz sorpsiyon kapasiteleri ölçülerek belirlenmiştir.

Proje birbirini destekleyen sekiz ayrı alt projeden oluşmuştur. Proje raporunun daha anlaşılır ve kolay takip edilebilir olması için yapılan her bir alt proje bağımsız bir bölüm olarak rapor edilmiştir. Deneysel çalışmalarda izlenen bazı yöntemler bölümün bütünlüğünün bozulmaması için farklı bölümlerde tekrar edilmiştir. Ancak membran üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili olarak elde edilen deneysel sonuçlar sadece o bölüme özgüdür ve başka hiç bir bölümde tekrar edilmemiştir. Proje raporunun farklı yerlerinde ZIF-8 sentezi ile ilgili sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlar tez konusu o bölüm olan öğrencilerin kendi çalışması için yaptığı sentez sonuçlarını vermektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Membranlar ve Gaz Ayırım Endüstrisindeki Yeri

Membranlı ayırma işlemleri endüstride yaygın olarak kullanılan dondurumlu damıtma, basınç salınlı yüzey tutma, vakum salınlı yüzey tutma gibi süreçlere göre daha basit, enerji ihtiyaçları daha az, sorbent, termal farklılık ve faz değişimi gerektirmeyen süreçlerdir. Endüstride membranların kullanıldığı bazı uygulama alanları Tablo 2.1’de verilmiştir (Sanders vd., 2013). Membranlı ayırma süreçlerinin ekonomik verimliliğini arttırmak ve endüstriyel kullanımını yaygınlaştırmak için yüksek seçicilik ve geçirgenliğe sahip membranların geliştirilmesi gerekmektedir.

Tablo 2.1. Endüstriyel membran uygulama alanları

Gaz çifti	Uygulamalar
CO ₂ /CH ₄	Gaz asiditesi iyileştirimi
N ₂ /O ₂	Nitrojence zenginleştirme
H ₂ /N ₂	Amonyak atık gaz geri kazanımı
H ₂ /CH ₄	Rafineri gaz saflaştırılması
H ₂ /CO	Sentez gazı oranı ayarlanması
H ₂ O/Hava	Su buharı ve havanın ayrımı

Gaz ayırımında genellikle polimerik membranlar kullanılmıştır. Gözeneksiz polimerik gaz ayırım membranlarında gaz taşınımı çözünme-yayılma (solution-diffusion) modeli ile açıklanır. Bu modele göre gaz, gözeneksiz membranın yüksek basınca maruz kalan yüzeyinde çözünür, daha sonra polimer filmin içinde yayılır ve membranın düşük basınca maruz kalan yüzeyinden ayrışır (desorption). Gazın membran içerisindeki yayılım hızı polimer zincirin içerisindeki serbest boşlukların (free volume elements) miktar ve büyüklüğüne bağlıdır. Bu boşlukların büyüklüğü polimer zincirin bölümsel hareketine ve polimer zincirin paketlenmesine bağlıdır (Sanders vd., 2013).

Doğal gaz; metan, karbon dioksit, etan, ağır hidrokarbonlar ve hidrojen sülfitten oluşan bir karışımdır. Bu gazların doğal gaz içindeki oranları doğal gazın çıkarıldığı kuyunun kalitesine göre değişir. Doğal gazın ısı değeri 950-1050 BTU/scf aralığında olması ve boru hatlarını aşındırmadan transfer edilebilmesi için içindeki karbon dioksit oranının %2’nin, hidrojen sülfid’in ise 4 ppm’in altında olması gerekmektedir (Bernardo vd., 2009). Yapılan bir araştırmaya göre doğal gazın istenilen standartlara getirilmesi amacıyla kullanılan ekipmanların maliyeti yıllık 5 trilyon doları bulmaktadır (Richard vd., 2008). Membranlı ayırma

süreçleri bu pazarın sadece %5'lik bir kısmına sahiptir. Doğal gaz saflaştırmak amacıyla ilk ticari membran 1980'lerin ortasında W.R.Grace ve Separex (daha sonra iki firmada UOP'ye katılmıştır) isimli firmalar tarafından spiral sarmal modüllerde üretilmiştir. Aynı dönemde Cynara isimli firma (şimdi Cameron'a katılmıştır) selüloz asetatdan kovuklu elyaf yapıda membran üretmiştir (Theis ve Titus, 1996). Selüloz asetatdan yapılmış membranlar hala kullanılmaktadır.

Biyogaz'da doğal gaz gibi bir karışım olup tipik kompozisyonu %55-70 metan; %30-45 karbondioksit; %1-5 doymuş su buharı; %0-5 azot; <1% oksijen; % 0-0,5 hidrojen sülfür ve % 0-0,05 amonyaktır [Chen vd, 2015]. Bu karışımdaki azot ve oksijen genellikle anaerobik fermentasyon sonucu oluşan gazdaki hidrojen sülfür miktarını düşürmek için ortama verilen havadan kaynaklanmaktadır. Biyogaz üretim sürecinin esas amacı metan elde etmek olduğundan, biyogazın enerji yoğunluğunu düşüren karışımdaki diğer maddelerin ayrılması gerekmektedir.

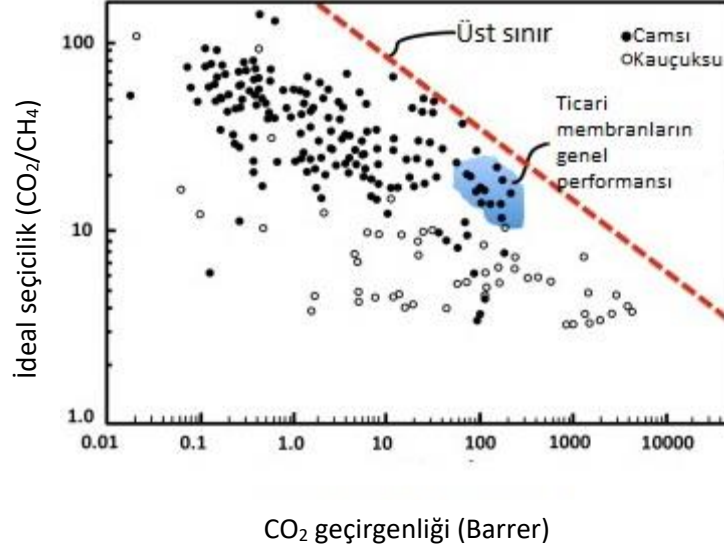
Ticari membranlar çoğunlukla polisülfon(PSF), polikarbonat, selüloz asetat, polifenilenoksit (PPO), aramid ve polimid'den yapılmıştır. Tablo 2.2'de bu polimerlerin farklı gazlar için geçirgenlik değerleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Gaz ayırım polimerik membranlarının geçirgenlik değerleri (Barrer)

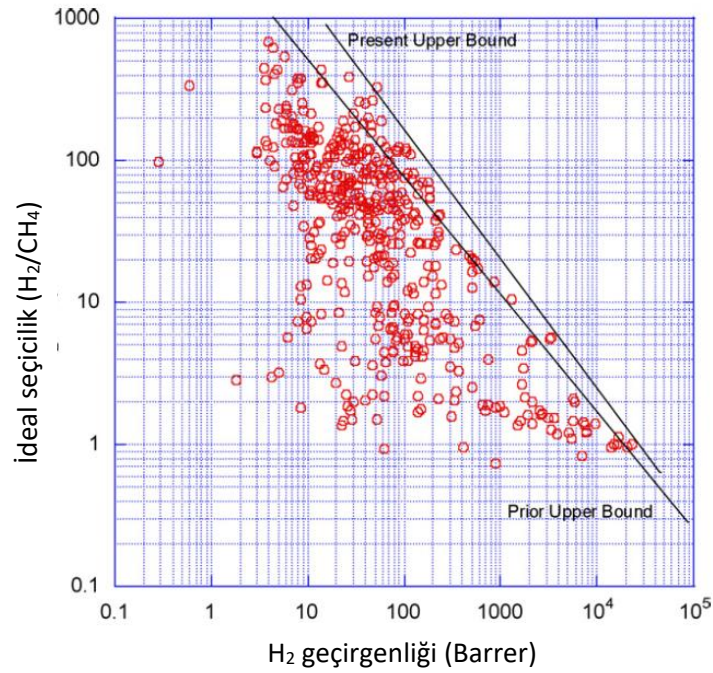
Polimer	Sıcaklık (°C)	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
Poliimid (Matrimid) (Saidur vd., 2010)	35	10.0	18.0	2.10	0.32	0.28
Selüloz asetat (CA) (Baker vd., 2008)	35	4.80	12.0	0.82	0.15	0.15
Polisülfon (PS) (Vu vd., 2003)	35	5.60	14.0	1.40	0.25	0.25
Poli(2,6-dimetilfenilen oksit) (PPO) (Zhang vd., 2008)		61.0	61.0	16.8	4.10	4.30
Polikarbonat (PC) (Puleo vd., 1989)	35	4.20	-	1.40	0.18	0.13
Aramid (Aitken, 1992)	22		24.5			0.10

Robeson, 1991 farklı polimerik membranların endüstriyel önemi olan gaz karışımlarının ayırımında gösterdiği performansı ve geçirgenlik ile seçicilik arasındaki ilişkiyi ortaya koymuş ve bir üst sınır doğrusu tanımlamıştır (Şekil 2.2). Genellikle geçirgenliği yüksek polimerik membranların seçicilikleri düşük, geçirgenliği düşük polimerik membranların ise seçicilikleri yüksektir. Mevcut polimerik membranların önemli bir bölümünün ayırım performansı üst sınır çizgisinin altında kalmakta ve membranlar kendilerinden beklenen performansı tam olarak gerçekleştirememektedir. Bu nedenle polimerik gaz ayırım membranları üzerine yürütülen araştırmaların çoğu bu üst sınır doğrusunun üzerine çıkacak membrane malzemelerinin geliştirilmesine yöneliktir. Robeson grafiğine göre camı polimerler daha yüksek seçicilik

değerleri gösterirken, kauçuksu polimerler daha yüksek geçirgenliği değerleri göstermektedirler.



Şekil 2.1. CO₂/CH₄ için Robeson grafiği (Robeson, 1991)



Şekil 2.2. H₂/CH₄ için Robeson grafiği (Robeson, 2008)

2.2. Karışık Matrisli Membranlar

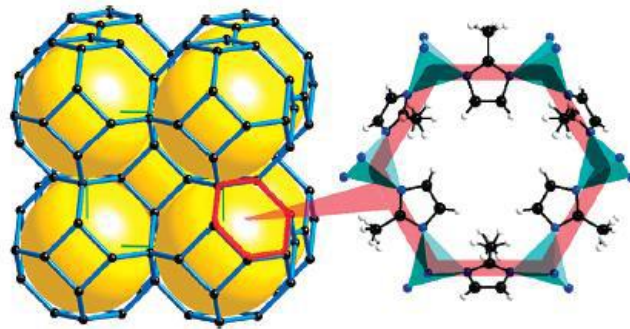
Karışık matrisli membran morfolojisi son yıllarda dikkat çekmiş ve gelecek vaat eden bir membran morfolojisidir. Bu membranlarda dolgu malzemeleri organik polimer fazın içerisinde

dağılmıştır. Paul ve Kemp tarafından 1970'li yıllarda CO_2/CH_4 karışımlarını ayırmak amacıyla kauçuksu bir polimer olan polidimetilsiloksanın (PDMS) içerisine zeolit 4A'nin eklenmesiyle ilk karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır (Paul ve Kemp, 1974). Dolgu malzemesi olarak genellikle zeolitler, karbon moleküler elekler, killer ve metal organik çatılar kullanılır. Bu tip membranların dolgu malzemesi ve polimerlerin avantajlarını birleştirmesi ve saf polimerik membranlara kıyasla daha yüksek seçicilik ve geçirgenlik değerlerine sahip olması hedeflenmiştir (Vu vd., 2003; Chung vd., 2007).

İnorganik dolgu malzemeleri polimerik membranın geçirgenliği ve seçiciliği iki yoldan etkilerler. İlk olarak gözenekli dolgu malzemesi moleküler elek görevi görür ve gazları kinetik çaplarına göre ayırır. İkinci olarak ise, dolgu malzemesi polimerin boşluk hacmini artırır ve polimerin ağısı yapısını bozarak gazın polimer içersisinde yayılma katsayısını artırır. Literatürdeki birçok çalışma polimere dolgu malzemelerinin eklenmesinin membranın performansını olumlu etkilediğini göstermektedir (Tablo 2.3). Örneğin, Bae ve çalışma grubunun raporuna göre 6FDA-DAM membranın içerisine ZIF-90 eklenmesiyle CO_2 geçirgenliği 390 Barrer'den 720 Barrer'e çıkmış ve CO_2/CH_4 seçiciliği ise 24'den 37'ye yükselmiştir (Bae vd., 2010). Çalışma grubumuza ait bir çalışmada PES polimerinin içerisine SAPO-34 eklenmesiyle CO_2 geçirgenliğinin 2,88 Barrer'den 5,12 Barrer'e çıktığı ancak CO_2/CH_4 seçiciliğinde az bir artış olduğu (25'den 30'a) gözlenmiştir (Karatay vd., 2010).

2.3. ZIF-8'in Yapısı ve Sentezi

Metal Organik Çatılar (metal organic framework (MOF)) gözenekli malzemeler olup özellikle son on yılda oldukça dikkat çekmişlerdir. Bu malzemeler metal-oksijen-karbon bağları ile bir araya gelmiş çok büyük yüzey alanına sahip mikrogözenekli yapılardır (Yagni vd., 2003). Katalizler, gaz soğurumu ve depolanması, ayırma, optik, kontrollü salınım MOF'ların belli başlı kullanım alanlarındandır (Demessence vd., 2010).



Şekil 2.3. ZIF-8'in kristal yapısı (Bux vd., 2009)

Zeolitik İmidazolat Çatılar (Zeolitic Imidazolate Framework (ZIFs)) ise MOF grubuna giren zeolit benzeri bir geometriye sahip mikrogözenekli malzemelerdir (Bustamante vd., 2014). ZIF'lerde geçiş metal iyonları (Zn, Fe, Cu, Co) organik imidazol iyonları ile birbirine bağlanmıştır (O'Keeffe ve Yaghi). İmidazoller, $(CH)_2N(NH)CH$ formülünde organik, renksiz, suda çözündüğünde zayıf bazik çözelti oluşturan bileşimlerdir. Şekil 2.3'de ZIF-8'in kristal yapısı şematik olarak verilmiştir. ZIF-8 yapısındaki çinko-imidazol-çinko arasında oluşan açı 145° 've zeolitlerin tipik Si-O-Si açısına çok yakındır. Bu nedenle zeolite benzer bir topoloji gösterir (Cacho-Bailo vd., 2014). ZIF-8 yüksek ısı ve kimyasal dayanıklılığı sahip olup $400^\circ C$ 'ye kadar yapısı korur (Cacho-Bailo vd., 2014). Mikrogözenekli bir malzeme olup, gözenek açıklığı 0.34 nm ve BET yüzey alanı 1300 ile 1600 m^2/g 'dır (Venna ve Carreon, 2010).

ZIF-8 ilk defa Park ve çalışma arkadaşları tarafından $Zn(NO_3)_2$ ve imidazoldan çözücü olarak dimetilformamid (DMF) kullanıldığı ortamlarda $140^\circ C$ 'de üretilmiştir. Üretilen ZIF-8 kristallerinin ortalama boyu 160 μm 'dur (Park vd. 2006). Daha sonraki çalışmalarda farklı çözücüler denenmiş ve metanol içinde ZIF-8 sentezi gerçekleştirilmiştir. Metanolün DMF'e göre kinetik çapının daha küçük, daha uçucu ve daha az polar yapısı nedeniyle ZIF-8 ağıyla etkileşimi daha zayıftır. Böylece sentez sonrası metanolün ZIF-8'in gözeneklerinden çıkartılması ve kristalin aktive edilmesi daha kolay olmuştur. Bustamante ve çalışma arkadaşları farklı çözücüler (metanol, etanol, izo-propanol, n-propanol, n-butanol, 2-butanol, n-oktanol ve aseton) kullanarak ZIF-8 sentezlemiştir. Bu çalışma metanol, DMF ve suyun dışında çözeltiler kullanılarak ZIF-8'in hazırlandığı ilk çalışmadır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre çözücünün ortama hidrojen verebilme özelliği arttıkça, imidazol iyonunun polarizasyonu ve Zn^{+2} iyonlarıyla reaksiyona girme hızı artmıştır (Bustamante vd., 2014).

ZIF-8 sentezi üzerine yapılan çalışmaların önemli bir kısmında tanecik boyunun küçültülmesi, nano boyutta üretilmesi ve kristal boyunun kontrol edilmesi hedeflenmiştir. Balkus ve çalışma arkadaşları çözelti olarak DMF kullanmış ve $140^\circ C$ 'de 50-150 nm boyutlarında 1300 m^2/g BET yüzey alanına sahip ZIF-8 sentezlemiştir (Balkus vd., 2010). Pan ve çalışma arkadaşları ise 5 dakika süreyle oda sıcaklığında DMF kullanarak 85 nm boyutunda ZIF-8 sentezlemiştir ve $C_4H_6N_2 / Zn(NO_3)_2$ oranı arttıkça parçacık boyutunun küçüldüğü rapor edilmiştir (Pan vd., 2011). Venna ve çalışma grubu ise oda sıcaklığında ve metanol kullanarak ZIF-8 sentezlemiştir (Venna ve Carreon, 2010). Sentez çalışmaları göstermiştir ki, nano boyutta ZIF-8'in üretilmesi için çekirdeklenme hızının yüksek, kristalleşme hızının ise yavaş olması gerekmektedir. Yine Cravillon ve çalışma arkadaşlarının raporuna göre Hmim ZIF-8 kristali için bir bağlayıcı yapı taşı olmasının yanında aynı zamanda ZIF-8'i reaksiyon çözeltisinin içerisinde sabitleyici bir görevi de bulunur (Cravillon vd., 2009).

Tablo 2.3. Zeolit ve MOF katkılı camsı polimer karışık matrisli membranların gaz ayırma performansları

Polimer ^a	Zeolit-MOF		Geçirgenlik (Barrer) ^b			İdeal Seçicilik		Kay.
	tip	yükleme %(w/w)	N ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	
PES	13X	0.0	0.14	0.52	2.6	3.71	-	(Süer, 1994)
		16.6	0.088	0.33	1.8	3.75	-	
		33.3	0.097	0.37	2.7	3.81	-	
		50.0	0.12	0.50	5.2	4.17	-	
	4A	16.6	0.12	0.47	2.3	3.92	-	
		33.3	0.097	0.41	2.0	4.23	-	
		50.0	0.25	1.10	10.7	4.40	-	
PES	AgA	0.0	-	-	2.7	-	32.0	(Li, 2007)
		20.0	-	-	1.6	-	39.0	
		30.0	-	-	1.4	-	48.0	
		50.0	-	-	1.0	-	60.0	
PEI	silicalite-1	0.0	-	-	1.5	-	61.0	(Duval, 1994)
		50.0	-	-	14.6	-	34.0	
PVAc	4A	0.0	0.080	0.50	-	5.90	-	(Mahajan, 2000)
		15.0 (vol%)	0.060	0.45	-	7.30	-	
PI (Matrimid)	4A	0.0	0.18	1.32	-	7.20	-	(Mahajan, 2002)
		20.0 (vol%)	0.56	4.00	-	7.20	-	
PI (Ultem)	4A	0.0	0.049	0.38	-	7.80	-	(Mahajan, 2002)
		15.0	0.039	0.38	-	9.70	-	
		35.0	0.022	0.28	-	12.9	-	

Tablo 2.3. devam

Polimer ^a	Zeolit-MOF		Geçirgenlik (Barrer) ^b			İdeal Seçicilik		Kay.
	tip	yükleme %(w/w)	N ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	
6FDA-DAM		0.0			390		24.0	(Bae, 2010)
	ZIF-90A	15.0			720		37.0	
	ZIF-90B	15.0			590		34.0	
PI (Matrimid)	ZIF-8	0.0	0.300		10.0		39.8	(Ordenez, 2010)
		20.0	0.290		9.0		51.1	
		30.0	0.600		15.0		38.2	
		40.0	1.070		25.0		27.8	
		50.0	0.170		5.0		124.9	
		60.0	0.450		7.0		80.8	
PI (Matrimid)	ZIF-8	0.0	0.36	2.62	8.07	7.3	35.2	(Song, 2012)
		5.0	0.47	3.15	10.05	6.6	39.1	
		10.0	0.63	4.64	13.67	7.3	30.6	
		20.0	0.88	5.63	16.63	6.4	35.8	
			1.68	10.18	28.72	6.1	24.9	
PI	ZSM-5	0.0	74.4	2.47	1156	3.1	18.6	(Shindo, 2014)
		15.0	164.0	3.35	1492	2.0	7.3	

^a PES: polyethersulfone, CA: cellulose acetate, PEI: polyetherimide, PVAc: poly(vinylacetate), PI: polyimide, PMMA: poly(methyl methacrylate), 6FDA-DAM: polyimide.

^b1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm/cm²s cmHg.

Dimetilformamid, dietilformamid, metanol gibi çevre için potansiyel kirletici ve pahalı olan organik çözücülerin yerine ucuz ve çevreye etkisi olmayan bir çözücü olan su içinde de ZIF-8 sentez çalışmaları yürütülmüştür. Ancak su içinde üretilen ZIF-8'lerin yüzey alanları organik solventlerle üretilenlerden daha düşüktür. Yan ürünlerin oluşmasını engellemek için sentez karışımında daha fazla imidazol kullanılması gerekmektedir. Tanaka ve çalışma arkadaşları su ve çinko kaynağını sabit tutup, imidazol oranını değiştirerek imidazol için optimum bir değer bulmaya çalışmışlardır. Sonuç olarak imidazol miktarının artırılmasının ZIF-8'in yüzey alanını arttırdığı, parçacık boyutunu küçülttüğü, ve eş büyüklüklü dağılımı arttırdığı tespit edilmiştir (Tanaka vd., 2012).

Grubumuz tarafından metanol kullanılarak ZIF-8'in hazırlandığı bir çalışmada metanol ile çinko kaynağı olarak kullanılan çinkonitrat hekzahidrat oranı değiştirilerek bu oranın kristal boyutuna etkisi araştırılmıştır (Keser vd., 2014). Metanol/ $Zn(NO_3)_2$ oranının arttıkça kristal boyutunun küçüldüğü ve kristalleşme hızının azaldığı, kristallerin BET yüzey alanının arttığı ve göreceli kristalinite de az bir düşüşe neden olmakla beraber reaksiyonu ZIF-8 oluşumu yönünde iyileştirdiği rapor edilmiştir. Aynı çalışmada sentez çözeltisi geri dönüştürülerek ikinci ve üçüncü nesil ZIF-8 kristalleri üretilmiştir. Böylece çıkacak olan atık azaltılmış ve ZIF-8 sentezi daha ekonomik ve verimli hale getirilmiştir. Bu çalışma literatürde metanolun ve Hmim'in geri dönüşümlü olarak kullanıldığı ilk çalışmadır. Metanolun kristalinazasyondan sonra tekrar kullanılması için NaOH veya $Zn(NO_3)_2$ eklenerek çekirdekleşme ve kristalizasyon tekrar başlatılmıştır. Geri dönüşümlü olarak kullanılan metanolden üretilmiş olan ZIF-8 ile, taze metanolden üretilen ZIF-8'in termal dayanıklılığı, morfolojik özellikleri, BET yüzey alanları açısından aynıdır. Ayrıca bu yöntem sentezin verimini %38'den %80'e çıkartmıştır (Keser vd., 2014).

2.4. ZIF-8'in Gaz Ayırım Membranlarında Kullanımı

ZIF-8'in mikrogözenekli yapısı ve gözenek çapı küçük molekül boyuna sahip gazların ayırımına uygundur. ZIF-8 titanyum, aliminyum yada seramik gibi makro gözenekli inorganik yüzeylere kaplanarak membran haline getirildiği çalışmalar vardır. İlk olarak Caro ve grubu gözenekli titanium üzerine ZIF-8 kaplamışlardır (Caro vd., 2009). Pan ve çalışma arkadaşları oluklu fiber yapıdaki YSZ (yttria-stabilized zirconia) seramiğinin üzerine hidrotermal çekirdek büyütme yöntemiyle ZIF-8 kristali kaplamışlar ve hazırladıkları membranı H_2 'yi propandan ayırmak için kullanmışlardır. Hazırlanan membranın H_2/C_3H_8 seçiciliği oda sıcaklığında 1000 olarak rapor edilmiştir (Pan vd., 2012). Bu yöntemlerde inorganik destek tabaka kırılığandır ayrıca ZIF-8'in yüzeyde istenilen şekilde tutunması için destek yüzeyinin oksitlenme gibi bazı işlemlerden geçmesini gerektirir. Buna alternatif olarak polimerik bir destek üzerine ZIF-8 yerinde sentez ile kaplanmış ve membran haline getirilmiştir. Yao ve çalışma arkadaşları ters-

diffüzyon yöntemiyle naylon üzerine ZIF-8 kaplamışlardır (Yao vd., 2013). Nagaraju ve çalışma arkadaşları ise polietersülfon destek üzerine ZIF-8 kaplamışlardır (Nagaraju vd., 2013).

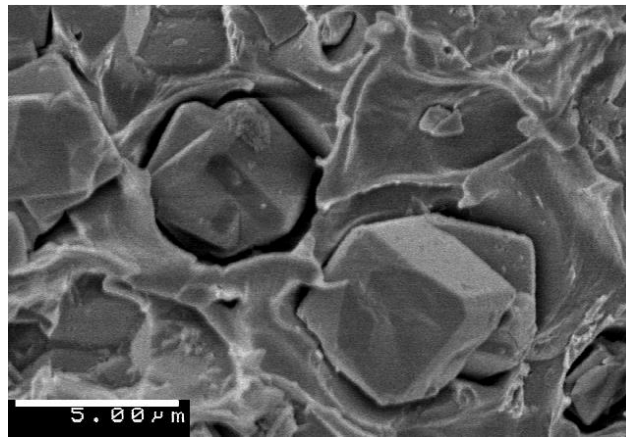
Literatürde ZIF-8'ler ile polimerlerin belli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen karışık matrisli membranlarla ilgili birçok çalışma vardır. Bu çalışmalardan biri Song ve arkadaşlarına (2012) aittir. Matrimid içerisine boyu 60 nm olan ZIF-8 kristalleri karıştırarak simetrik membranlar yapmışlardır. Çalışmanın sonuçlarına göre %20 ZIF-8 içeren Matrimid membranın H_2 , CO_2 akı değeri saf Matrimid membranın akı değerinin iki katına çıkarken O_2 , CH_4 , N_2 akılarında da iyileşme görülmüştür. Seçicilik değerinde ise bir düşüş görülmemiştir. Membranın içerdiği ZIF-8 miktarı %30'u geçtiğinde ise membran seçicilik değerinde bariz bir düşüş gözlenmekle beraber akı değerleri saf polimer membranın üç katına çıkmıştır. Akıdaki bu artışın nedeni gazların membranın içerisindeki diffüzyon katsayısının ve çözünürlüğünün membranın içerisindeki ZIF-8 içeriği arttıkça artmasıyla açıklanmıştır. ZIF-8 içeriğinin artması polimerin serbest hacmini de arttırmış ve gazların toplam yayılmasını arttırmıştır. ZIF-8'in esnek bağ yapısı kinetik çapı ZIF-8'in gözenek çapından daha büyük olan gazları da soğurabilmesini sağlamıştır (Song vd., 2012).

Diestel ve Caro, ZIF-8'i kullanarak üç farklı tip membran üretmiştir. Birinci tip membran kompozittir, α -alumina üzerine ZIF-8 kristalleri kaplanmıştır. İkinci tip membran saf PMPS (polymethylphenylsiloxane) polimerik membrandır. Üçüncü tip membran ise PMPS ve ZIF-8'den oluşan karışık matrisli membrandır. Hazırlanan membranlar CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/CO_2 , ve O_2/N_2 olmak üzere dört farklı gaz karışımı için denenmiştir. Karbon dioksitin diğer gazlardan ayırımında en yüksek ayırma faktörü saf PMPS için elde edilmiştir. Karışık matrisli membranın gaz akısının her gaz için polimerik membrana göre en az 3 kat arttığı gözlenmiştir. Bu durumun ZIF-8'in PMPS'in serbest hacmini arttırmasına bağlanmıştır (Diestel vd, 2014). Zhang ve çalışma arkadaşları ise 6FDA-DAM/ZIF-8 oluşan karışık matrisli membranın propandan siklopropanın ayırımında yüksek performans gösterdiği rapor edilmiştir (Zhang vd., 2012). Ordoñez ve grubu ise membran yapımında en çok kullanılan polimerlerden biri olan Matrimid ile ZIF-8'i kullanmış ve %50 kütle oranında 100 nm ZIF-8 içeren Matrimid membranın H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 and C_3H_8 gazları için hem geçirgenlik hemde ideal seçicilik değerlerinde iyileşme sağladığını rapor etmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre Matrimid'in içerisine kütlece %40 oranında ZIF-8 eklenmesi CO_2 geçirgenliğini 9.52'den 24.55 Barrer'e çıkarırken CO_2/CH_4 ideal seçiciliğini 40'dan 28'e düşürmüştür. Bu durum %40'lık ZIF-8 eklenmesinin polimerin ağları arasındaki mesafeyi arttırdığı ve polimerin boşluk hacmini arttırdığı ve dolayısıyla geçirgenlik değerlerini iyileştirirken seçicilikte kayıplara neden olduğu şeklinde yorumlanabilir. Aynı çalışmada Matrimid'in içerisine kütlece %50 oranında ZIF-8 eklenmesiyle membranın CO_2 geçirgenliği 9.52'den 4.72 Barrer'e düşmüş CO_2/CH_4 ideal seçiciliği 40'dan 94'e yükselmiştir. Geçirgenlikteki bu düşüş, ZIF-8 miktarı %40'tan fazla olan membranlarda, gaz moleküllerinin

ZIF-8'in dolambaçlı gözeneklerinden geçmek zorunda kalması sonucu olarak açıklanmıştır (Ordoñez vd., 2010). Thompson ve çalışma grubu Matrimid membranın içerisine %25 oranında ZIF-8 eklenmesiyle CO₂ geçirgenliğinin 11'den 23 Barrer'e çıkarken CO₂/CH₄ seçiciliğinin 33'den 38'e yükseldiğini yazmıştır (Thompson vd., 2012).

Karışık matrisli membranların bilinen en önemli sorunu organik polimer ile dolgu malzemelerinin arasındaki kısmi uyumsuzluk nedeniyle polimer/dolgu maddesi arayüzeyinde oluşan seçici olmayan boşluklardır (Şekil 2.4). Bu boşluklar karışık matrisli membranın gaz ayırım performansını olumsuz etkilemektedir. Membranı polimerin camsı geçiş sıcaklığının üzerinde tavlama, membranın içerisine anti-plastikleştirici eklemek, dolgu malzemesinin yüzeyini silanlamak, düşük molekül ağırlıklı katkı malzemeleri kullanmak polimer ile dolgu maddesi arasında uyumu arttırmak için literatürde denenilen yöntemlerdir (Kesting vd., 1996).

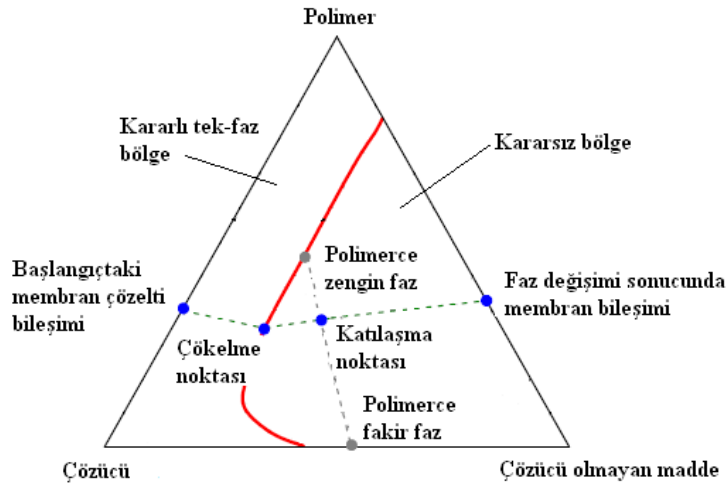
Karatay vd. (2010) tarafından da geliştirilmesine katkılarda bulunan düşük molekül ağırlıklı katkı maddelerinin uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı yöntemde, membran yapıya eklenen organik molekülün sahip olduğu fonksiyonel gruplar polimer ve zeolit yüzeyinde bulunan OH grupları ile ilişkiye girerek zeolit/polimer arayüzünde boşlukların oluşmasını engellediği düşünülmektedir. Düşük molekül ağırlıklı katkı maddeleri kullanılarak hazırlanan zeolit dolgulu polimerik membranların gaz ayırım performanslarının arttığı gözlenmiştir. Düşük moleküler ağırlıklı katkı malzemelerinin ortak özelliği polar atomlardan oluşan uzun alifatik ve poliaromatik zincirler içermesi ayrıca sert ve düzlemsel bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu tür katkı malzemelerinin polimeri etkileyebilmesi için polimerle karışabilir olması gerekir. Bu tür katkı malzemeleri anti-plastikleştirici etki göstermelerinin yanı sıra polimer zincirinin sertliğini arttırarak polimerin segmental hareketliliği azaltırlar. Bu özelliğinden dolayı membranın akısının azalmasına neden olurken seçiciliğinin artmasına sağlar (Şen vd., 2007; Karatay vd., 2010).



Şekil 2.4. Zeolit katkılı membranlarda zeolit-polimer arayüzeyinde oluşan boşlukların taramalı elektron mikroskop görüntüsü (Moore vd., 2005)

2.5. Asimetrik Membranlar

Loeb ve Sourirajan (1963) yılında çözücü-olmayan maddeyle faz değişim yöntemiyle asimetrik membran üretmiştir. Asimetrik membranlar aynı polimerden oluşan çok ince bir seçici tabaka ve kalın gözenekli destek tabakadan meydana gelir. Tek faz halinde olan polimer çözeltisinin, çözücü-olmayan bir maddeyle etkileşiminin ardından çözücü ve polimer çökeltisi olarak ikiye ayrılması olarak özetlenebilir (Şekil 2.5). Şekilde görüldüğü gibi, faz değişimi membran çözeltisinin ilk derişiminden başlar ve membran çözeltisi son derişimine erişene kadar devam eder. Başlangıçta membran çözeltisi sadece çözücü ve polimerden oluşur ve derişimi dengededir. Çözücü-olmayan maddenin çözeltiyle etkileşmesiyle, membran çözeltisinde çözücünün miktarı azalırken, çözücü-olmayan kimyasalın derişimi artmaya başlar. Şekilde görülen kırmızı çizgi üçlü çözeltinin kararlı olduğu bölge ile kararsız olduğu bölgeyi birbirinden ayırır. Çözeltideki bileşim değerleri bu sınır çizgisine eriştiğinde çökeltme başlar. Çözücü-olmayan maddenin çözeltideki miktarı artmaya devam ettikçe çözelti kararsız bölgeye doğru ilerler ve yarı kararlı bölgeyi geçince polimerin katılaşması başlar. Faz değişiminin sonucunda polimer çözeltisi içindeki çözücü maddeyi kaybeder, geriye kalan çözücü-olmayan madde ve polimer kalır. Sonuçta polimer çözücü-olmayan kimyasalın içinde çökeltir (Kapantaidakis vd., 2002).



Şekil 2.5. Üçlü faz diyagramı (Sadrzadeh ve Bhattacharjee, 2013)

Asimetrik membranlar çok ince bir gözeneksiz kabuk tabaka (0.1-0.5 μm) ve gözenekli kalın bir tabakadan (100-200 μm) oluşması nedeniyle, bu tip membranlar simetrik membranlara kıyasla çok daha yüksek gaz akı değerlerine sahiptir. Bu da asimetrik membranlara gaz ayrımı konusunda belirgin bir avantaj sağlamaktadır (Chung vd., 1997). Asimetrik membran yapısındaki ince kabuk tabaka gaz geçirgenliğinden sorumludur, kalın gözenekli tabaka ise bu ince tabakaya destek sağlar. Bu destek sayesinde gözeneksiz etkin tabaka çok ince olarak üretilebilir. Böylece gaz geçirgenliğinin önündeki en büyük engel olan

kütle geçiş direnci dikkate değer bir biçimde azalırken membran destek tabakası yardımıyla iki yüzeyi arasındaki basınç farkına dayanabilecektir (Dong vd., 2010).

2.6. Polimer Harman Membranlar

2.6.1. Simetrik Harman Membranlar

Robeson (1991) farklı polimerik membranların endüstriyel önemi olan gaz karışımlarının ayırımında gösterdiği performansı ve geçirgenlik ile seçicilik arasındaki ilişkiyi ortaya koymuş ve bir üst sınır doğrusu tanımlamıştır (Şekil 2.2). Mevcut polimerik membranların önemli bir bölümünün ayırım performansı üst sınır çizgisinin altında kalmakta ve membranlar kendilerinden beklenen performansı tam olarak gerçekleştirememektedir (İsmail vd., 2008). Bu nedenle polimeri gaz ayırım membranları üzerine yürütülen araştırma çabalarının çoğu bu üst sınır doğrusunun üzerine çıkacak membran malzemelerinin geliştirilmesine yöneliktir.

Robeson'un gaz geçirgenliğine karşı seçicilik grafiğine göre camsı polimerler daha iyi seçicilik karakteri gösterirken, kauçuksu polimerler daha iyi geçirgenlik karakteri göstermektedirler. Bu sonuçlar araştırmaların seçici-geçirgen membranlar elde etmek için camsı ve kauçuksu polimerlerin bir arada kullanılması yönünde ilerlemesini sağlamıştır [89]. Kauçuğumsu ve camsı polimerlerin karıştırılmasının sebebi aynı polimer matrisinde hem kauçuksu polimerlerin iyi geçirgenlik özelliğinden yararlanmak hem de camsı polimerleri iyi seçicilik özelliğinden yararlanmaktır. Ancak kauçuğumsu ve camsı polimerler arasında yapısal uyumsuzluklar görülmekte ve bu durum bu karışımın tercih edilmemesine neden olmaktadır (Basu vd., 2010). Bu nedenle araştırmalar camsı polimerlerin harmanlanması yönünde ilerlemektedir. İki polimerin karıştırılmasıyla elde edilen karışıma çok polimerli harman denir. Çok polimerli harman üretmek için pek çok metot denenmektedir. Ayrıca, faz ayrıştırma (Kapantaidakis vd. 2002, Dorosti vd. 2011, Hosseini vd., 2010) ve çözücü uçurma (Basu vd. 2010,) gibi membran üretme metotları ile de kullanılabilir çok polimerli harman membranlar üretilmektedir.

Literatürde pek çok polimer çifti ile harman membran üretimi çalışmaları yapılmıştır. İsmail vd. polietersülfon ve Matrimid® 5218 adlı polimerlerin harman membranlarını üretmişler ve gaz ayırım performanslarını incelemişlerdir. Grup, çözücü uçurma yöntemiyle kütlece PES/PI 50/50 oranına sahip asimetric ince film membranlar üretmişlerdir. Membranların bir kısmı polimer harmanının camsı geçiş sıcaklığının altında, bir kısmı da üstünde ısı tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Polimer harmanına farklı oranlarda Zeolit-4A katılarak gaz geçirgenlik performansına etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda bu iki polimerin birbirleriyle uyumlu oldukları yapılan DSC testleriyle ve SEM görüntüleriyle kanıtlanmıştır. Polimer harmanına eklenen Zeolit-4A miktarı arttıkça membranların O₂/N₂ seçicilikleri artmıştır. Ayrıca camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ısı tavlama işlemi uygulamak zeolit ile polimer

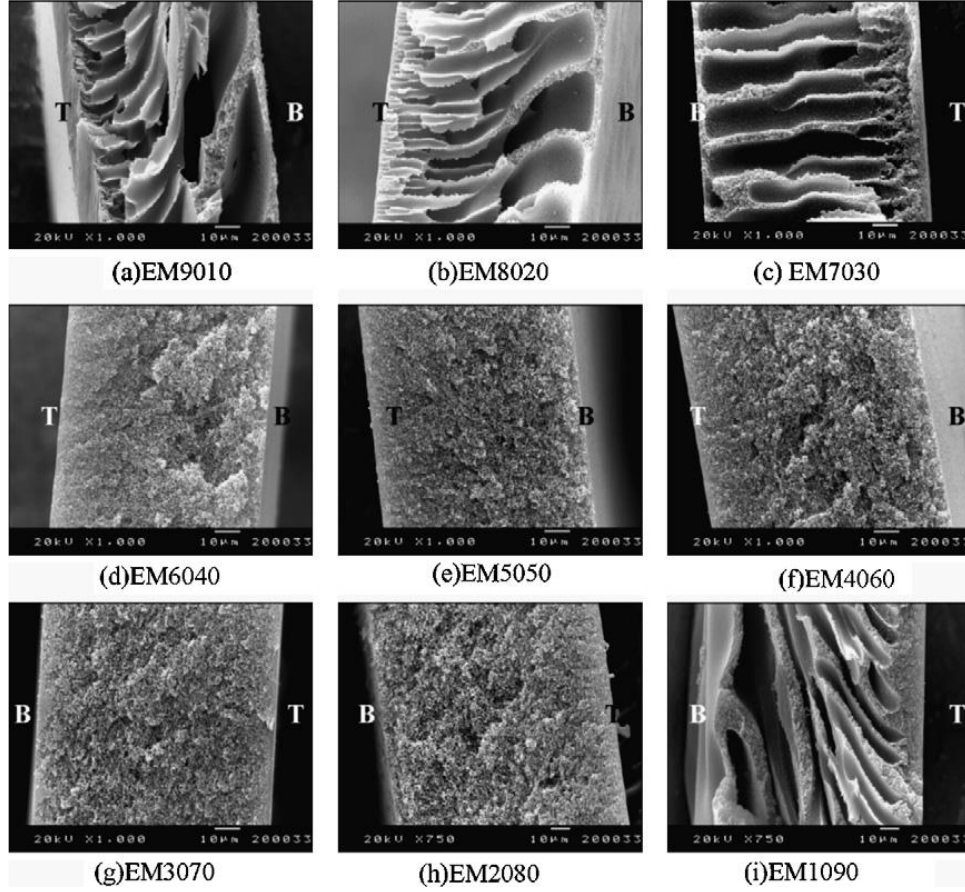
arasındaki bağlantıyı etkilemiş ve seçici olmayan boşlukların giderilmesini sağlamıştır (İsmail vd., 2008).

Dorosti vd. (2011) polisülfon ve Matrimid® 5218 polimerleri ve ZSM-5 kullanarak, çözücü uçurma yöntemiyle karışık matrisli ince film membranlar üretmişlerdir. Üretilen membranların SEM görüntülerinde bu iki polimerin birbirleri içerisinde tamamen çözünemedikleri ve birbirleriyle uyumlu oldukları görülmüştür. Poliimid oranı fazla olan membranların kesit alanlarının daha pürüzlü olduğu görülmüş ve bunun nedeninin poliimidin yüksek camsı geçiş sıcaklığına, daha kırılkan olmasına ve polimer zincirlerinin daha sıkı yapılı olması öne sürülmüştür. Eşit oranda polisülfon ve poliimid içeren PSF/PI 50/50 membranlar harman membranlar içerisinde en düşük geçirgenlik ve en yüksek seçicilik değerlerine sahiptir. Harmana içerisindeki poliimid miktarı arttıkça membranların gaz geçirgenlikleri düşerken seçicilikleri artmaktadır. Bu durum poliimidin polisülfona oranla polimer zincirlerinin daha sıkı olmasıyla açıklanmıştır. Harman membranlara kütlece %10 ve %20 oranlarında katılan ZSM-5 membranların geçirgenliklerinde önemli bir artışa neden olurken aynı zamanda seçiciliklerinin de düşmesine neden olmuştur. Gaz geçirgenliğinin büyük gaz molekülleri için %150'ye kadar arttığı görülmüştür. Bu büyük artışa neden olan zeolit parçacıkları ile polimer matrisi arasındaki uyumsuzluk ve bu uyumsuzluğun neden olduğu seçici olmayan boşluklardır.

2.6.2. Asimetrik Polimer Harmanlı Membranlar

Asimetrik membranların hazırlanması teorik olarak çözücü madde ve çözücü-olmayan maddenin yer değiştirmesi prensibine dayanır. Yer değiştirme sırasında, çözücü madde polimer matrisinin içerisinden dışarıya doğru yayılırken çözücü-olmayan madde matrisin içerisine nüfuz eder ve gözenekli bir altyapıyla birlikte asimetrik bir yapının oluşmasını sağlar. Yüzey tabakasının oluşumu ise polimer-çözücü ve polimer-çözücü-olmayan madde arasındaki etkileşime bağlıdır.

Literatürde, Han ve onun grubu tarafından yapılan çalışmalarda polietersülfon (PES), poliimid (Matrimid, MI) ve bu polimerlerin harmanlaması ile oluşturulan ince film membranlar, faz değişim yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu membranlarda polimerlerin harmanlanma oranları kütlece yüzde PES/PI 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 and 10/90'dır. Çözücü-olmayan madde olarak ultra saflaştırılmış su ve çözücü madde olarak NMP ve DMF kullanılmıştır. Üretilen membranların SEM görüntüleri incelendiğinde, PES/MI 90/10, 80/20, 70/30 ve 10/20 harmanlanmış membranlarda parmaklı gözenek yapısı gözlemlenmektedir (Şekil 2.6). Bu oranlar dışında harmanlanmış membranların gözenek yapısı süngerimsi yapıda oluşmuştur.



Şekil 2.6. Farklı oranlarda hazırlanmış PES/MI harman membranların SEM görüntüleri (Han vd. 2010)

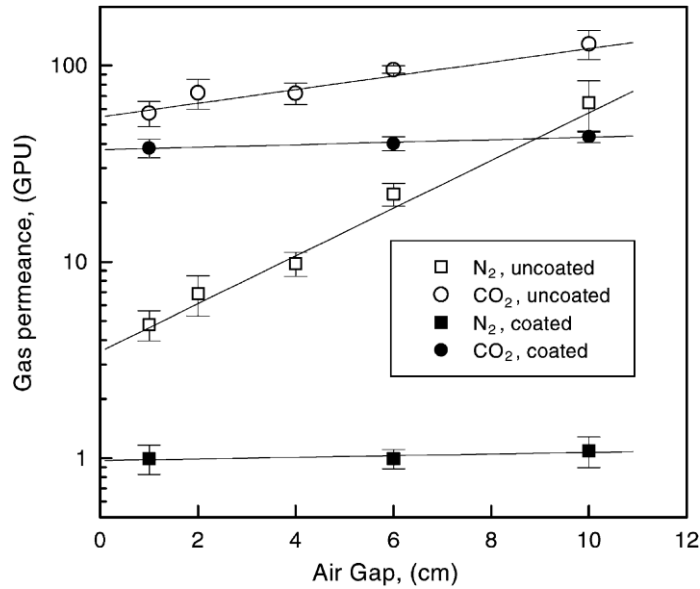
Bu sonuçlara göre, süngerimsi gözenek yapısına sahip membranlarda polimer-polimer etkileşimi kuvvetli olduğundan dolayı, çözücü-olmayan maddenin polimer matrisi içine nüfuz etmesi yavaş olmaktadır. Membranların gaz geçirgenlik testleri, farklı besleme basınçlarında H_2 , N_2 ve O_2 gazları kullanılarak yapılmıştır. Test sonuçlarına göre, besleme basıncı artırıldığında tüm gazlar için geçirgenlik artarken O_2/N_2 ve H_2/N_2 seçicilikleri düşmektedir (Han vd., 2010).

Tablo 2.4. PES/PI/30/70 harman membranın gaz geçirgenlikleri (Han vd., 2010)

Basınç (psi)	Permeance (GPU)			O_2/N_2
	H_2	O_2	N_2	
20	564,7	210,8	38,8	5,4
30	566,0	218,5	43,3	5,0
40	580,7	226,7	44,8	5,1
50	586,2	245,6	50,5	4,9

Gaz ayırma performansı üzerine yapılan bir diğer çalışma, Kapantaidakis vd. (2002) tarafından yürütülen kütlice farklı polimer oranlarında harman kovuklu elyaf membran

üretimidir. Bu çalışma kapsamında, PES/PI 20/80, 50/50, 80/20 olmak üzere kütlece 3 farklı PES/PI harman oranı kullanılmıştır ve bu membranların CO₂ ve N₂ gaz geçirgenlikleri test edilmiştir. Kovuklu elyaf membranlar, kuru/ıslak faz değişim yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretim esnasında, n-metil-2-pirrolidon (NMP) çözücü madde olarak kullanılırken, su çözücü olmayan madde olarak kullanılmıştır. Ayrıca, membran üzerinde PDMS kaplama yapılarak gaz geçirgenlik performansına etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, membran üretimi sırasında hava boşluğu mesafesi 1 cm'den 10 cm'ye kadar arttırıldığında, kaplama yapılmamış PES/PI 80/20 oranındaki membranın CO₂ ve N₂ gaz geçirgenliklerinde artış gözlenmektedir (Şekil 2.7). Çünkü hava boşluğu mesafesindeki artış koagülasyon zamanının uzamasına ve daha fazla serbest hacme sahip membranların üretilmesine sebep olmaktadır.



Şekil 2.7. Hava boşluğu mesafesinin PES/PI/80/20 membranın geçirgenlikleri üzerinde etkisi
Kapantaidakis vd. (2002)

Kaplama yapılmamış membranlar arasında en yüksek CO₂ ve N₂ geçirgenliğine sahip membran PES/PI 20/80'dir. Hava boşluğu mesafesi 6 cm'den 31 cm'ye kadar arttırıldığında, kaplama yapılmamış membranların CO₂/N₂ seçicilikleri 2,2'den 1,3'e kadar düşmektedir. Ayrıca, kaplama yapılmış membranlarda, PES/PI 80/20 ve 50/50 oranındaki membranların CO₂/N₂ seçicilikleri aynı kalmaktadır (Kapantaidakis ve Koops, 2002).

Polimer harmanlama yönteminden faydalanarak gaz ayırma performansını iyileştirmeye yönelik bir diğer çalışmada (Hosseini vd., 2010), çift katmanlı kovuklu elyaf eğirme süreci üzerinde durulmuştur. Bu projede Matrimid® ve polibenzimidazol (PBI) harmanlanacak polimerler olarak kullanılırken, üretilen kovuklu elyaf membranların iç tabakası destek

malzemesi olarak polisülfon (PSf) ile kaplanmıştır. Çalışmada hava boşluğu, kovuk sıvısı kompozisyonu, eğirme işlemi sırasındaki uzama/çekme oranının membranın gaz ayırma performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Üretilen membranların koagülasyon banyosundan sonra uzama yönünde çekilmesi membranın gaz ayırma performansını pozitif açıdan etkilemektedir. Elde edilen membranların H_2 ve CO_2 gazları için geçirgenlik değeri artarken, CH_4 için geçirgenlik değeri azalmaktadır. Bu yöntem sayesinde CO_2/CH_4 ideal seçiciliği daha yüksek membran üretimi mümkün olmaktadır. Üretilen membranlar taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelendiğinde, PSf ile kaplama yapılan iç kısmın parmaklı gözenek yapısına sahip olduğu görülürken, Matrimid®/PBI harman tabakanın süngerimsi yapıda gözeneklere sahip olduğu gözlemlenmiştir (Hosseini vd., 2010).

Rafiq vd. (2011) üzerinde çalıştığı asimetrik PSf/Matrimid 5218 harman membranların, çözücü maddelerin kütlege farklı oranlarda hazırlanmasıyla, gaz geçirgenlik performanslarının incelenmesidir. Bu projede çözücü madde olarak n-metil-2-pirrolidon/diklorometan (NMP/DCM) karışımı kullanılmaktadır. Bu karışım, kütlege 80/20, 50/50 ve 20/80 oranlarında hazırlanmıştır. Çözücü karışımının içerisinde, PSf ve PI kütlege 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 ve 80/20 oranlarında harmanlanmaktadır. Membranlar kuru/ıslak faz değişimi yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu işlem sırasında, etanol çözücü-olmayan madde olarak kullanılmaktadır. Membranlar üzerinde yapılan termal analiz sonuçlarına göre, harman içerisindeki PI miktarı arttıkça camlaşma ve bozulma sıcaklığı da artmaktadır (Tablo 2.5).

Tablo 1.5. PES/PI harman membranların camlaşma ve bozulma sıcaklıkları (Rafiq vd. 2011)

Numune	Polimer Harmanı		Camlaşma Sıcaklığı (°C)	Maks. Termal Bozulma Sıcaklığı (°C)
	PSf (%)	PI (%)		
1	100	0	185,33	510
2	95	5	190,85	520
3	90	10	198,67	537
4	85	15	204,77	544
5	80	20	209,09	549

Ayrıca, PI miktarının artması, sahip olduğu serbest hacimden dolayı, membranların geçirgenlik değerlerini arttırmaktadır. Gaz geçirgenlik test sonuçlarına göre, besleme basıncı artırıldığında, CO_2 ve CH_4 geçirgenlik değerleri azalmaktadır ve membranların ideal seçicilikleri azalmaktadır (Rafiq vd. 2011).

Basu, Cano-Odena ve Vankelecom tarafından yapılan çalışmada Matrimid® 9725 ve polisülfon kullanılarak asimetrik gaz geçirgenlik membranları hazırlanmıştır. Farklı oranlarda harmanlanan polimerler ile hazırlanan filmlerin özkütleleri saf polimerlerle hazırlanan membranların özkütleleri arasındadır. Yapılan FFV(fractional free volume, kısmi serbest

hacim) ve d-spacing ölçümlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. FTIR (Fourier transform infrared, Fourier dönüşümü kızılötesi) spektroskopisi sonuçlarına göre tek bir camsı geçiş sıcaklığı görülmüştür ve bu sonuç bu iki polimerin birbirleriyle homojen bir biçimde karıştıklarını doğrulamıştır. SEM görüntülerinde membranların ince bir kabuk tabakaya ve parmaklı makro boşluklara sahip oldukları görülmektedir. Yapılan ikili gaz geçirgenlik testlerine göre gaz karışımı içerisindeki CO₂ miktarı arttıkça CO₂/CH₄ seçiciliğinde düşüş görülmüştür. Bu düşüşten en çok etkilenen saf Matrimid membranlar olmuştur ki bu durumun Matrimid polimer zincirlerinin CO₂ ile güçlü bir bağ oluşturmamasından kaynaklandığı öne sürülmektedir. Besleme gazının sıcaklığının membranların gaz geçirgenliklerine olan etkisi de incelenmiş ve sıcaklık arttıkça bütün membranların seçiciliklerinin düştüğü görülmüştür. Ancak saf Matrimid membranların sıcaklık değişiminden en çok etkilenen membranlar oldukları görülmüştür. Besleme gazının sıcaklığı arttıkça saf Matrimid membranların geçirgenlikleri harman membranların seçiciliklerinden de daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum Matrimid ile polisülfonun harmanlanmasının membranların yüksek sıcaklıklardaki kararlılığının iyileştirildiğini ve yüksek sıcaklık gerektiren gaz ayırma prosesleri için harman membran kullanılmasının alternatif olabileceğini göstermektedir. Besleme gazının sıcaklığının artmasıyla polimer zincirleri hareketlilik kazanmış ve geçirgenlikleri artmıştır. Bu grup tarafından ayrıca besleme gazının basıncının membranların performansı üzerine etkileri de incelenmiştir. Farklı basınçlarda, 35°C'de hacimce 75/25% oranında CO₂/CH₄ gaz karışımı ile yapılan gaz geçirgenlik deneyi sonuçlarına göre basınç arttıkça membranların seçiciliklerinde de artış görülmüştür. Ancak saf Matrimid ve M/PSf 3/1 membranlarda 12bar besleme basıncından daha yüksek basınçlara çıkıldığından seçiciliklerinde düşüş olduğu görülmüştür. Söz konusu deney koşullarında Matrimid zincirlerinin plastikleşmeye başlamasından dolayı membranların seçiciliklerinde bu düşüş görülmüştür. Harman membranların gaz geçirgenlik performanslarında düzgün bir artış olması polimer harmanlama yönteminin daha kararlı ve pratikte kullanılabilir membranlar elde etmede etkin bir yöntem olabileceğine bir kez daha göstermiştir (Basu vd., 2010).

Başka bir araştırmada Matrimid® ve Polibenzimidazol (PBI) kullanılarak hazırlanan çift katmanlı kovuklu elyaf membranlarla yapılan çalışmadır. Üretilen membranların gaz ayırma performansları havaya maruz kalma süresi, kovuk sıvısı kompozisyonu, elyaf çekme hızı gibi pek çok etmenden etkilenmektedir. Kovuklu elyaf membranların yüzeyinde olabilecek çeşitli pürüzlerin giderilmesi amacıyla membranlar üretim sonrası silikon ile kaplanmıştır. Yapılan deneylere göre silikon ile kaplamak membranların H₂/CO₂ seçiciliğini arttırırken, CO₂/CH₄ seçiciliğinin düşmesine neden olmaktadır. Çökeltme banyosundan çıkarılan elyaf membranların uzunlamasına çekilmesi serbest sarma yöntemine göre H₂ ve CO₂ geçirgenliklerinin artarken, CH₄ geçirgenliğinin düşmesine neden olmuştur. Bu yöntem

sayesinde yüksek CO_2/CH_4 seçiciliğine sahip membranlar elde etmek mümkündür. Çekilen SEM görüntülerinde iç katmanın parmaklı boşluklara sahip oldukları görülürken, dış katmanın süngersi bir yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca iki katmanın birbirine sıkıca bağlandığı da görülmektedir (Rafiq vd., 2010).

Kapantaidakis ve grubu tarafında yapılan çalışmadan PES ve Matrimid® 5218 kullanılarak kovuklu elyaf membranlar üretilmiştir. Araştırmacılar polimer çözeltisinin çökeltme banyosuna girmeden önce maruz kaldıkları hava boşluğunun ve membranlara PDMS kaplanması membranların $\text{CO}_2\text{-N}_2$ gaz ayırım performansı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Üretilen membranların kabuk tabakaları 0,1-0,2 mikrometre arasında değişmektedir. Yapılan deneylerin sonuçlarına göre hava boşluğunun artması membranların CO_2 ve N_2 geçirgenliklerinin artmasına neden olmuştur. Çekilen SEM fotoğraflarında da havaya daha fazla maruz kalan membranların daha gözenekli oldukları görülmüştür. Ayrıca hem membranların yüzeyinde hem de kesin alanı görüntülerinde makro boşluklar görülmektedir. PES/PI 80/20 membranların daha gözenekli hale gelmesi membranların geçirgenliğinin artmasını sağlarken CO_2/N_2 seçiciliklerinin de kayda değer miktarda düşmesine neden olmuştur. Araştırmacılar bu sorunu çözebilmek için membranları kauçuksu bir polimer olan PDMS ile kaplamışlardır. PDMS ile kaplanan membranların geçirgenliklerinde çok az bir artış olurken seçiciliklerinde de çok az bir artış olmuştur. PES/PI 50/50 membranlarda ise hava boşluğunun artışı PDMS kaplanmış ve kaplanmamış membranların gaz geçirgenliklerinin artmasına neden olmuştur. Ancak PDMS kaplanmamış PES/PI 50/50 membranların seçiciliklerinde ciddi bir düşüş görülmektedir. PES/PI 50/50 membranların SEM görüntülerinde PES/PI 80/20 membranların aksine homojen mikro boşluklara sahip süngersi bir destek tabakaya sahip oldukları görülmektedir. Benzer SEM görüntülerinin PES/PI 20/80 membranlarda da elde edilmesi, polimer oranının membranların yapısında önemli bir rol oynadığını göstermiştir. PES/PI 20/80 membranların gaz geçirgenlik değerleri diğer membranlara göre daha yüksek oldukları görülmüştür. Bunun nedeni polimer harmanı içerisinde PES polimere göre daha esnek yapıdaki Matrimid® 218 polimer miktarının artışı gösterilmiştir. Ayrıca bu polimer oranına sahip membranın daha gözenekli yapıda olduğu öne sürülmüştür. Hava boşluğu arttıkça PDMS kaplanmamış membranların gaz geçirgenlikleri kaplanmış olanlara göre daha çok artmıştır. Ancak PDMS kaplanmamış membranların CO_2/N_2 seçicilikleri kaplanmış olanlara göre oldukça düşüktür ve hava boşluğu arttıkça düşmeye devam etmektedir. Her üç polimer harmanda da birbirine yakın seçicilik değerleri elde edilirken, 35-40, en yüksek CO_2 geçirgenlik performansına sahip olan membranın, 60 GPU, PES/PI 20/80 membranlar olduğu görülmüştür (Ismail vd., 2008).

Metanın karbondioksit, azot gibi istenmeyen gazlardan ayırımı amacıyla sıkça kullanılan polimerlerden biri de etilen oksit içeren PEBAX® polimerlerdir. Car vd. (2008) Pebax® 1657

polietilen glikolü (PEG) harmanlayarak film membranlar hazırlamışlardır. Pebax® amid ve eter zincirlerinden oluşan bir blok kopolimerdir. İçerdiği etilen oksit grupları CO₂ ile etkileşerek CO₂'nin Pebax® membran içerisindeki çözünürlüğünü ve geçirgenliğini arttırmaktadır. Böylece CO₂/hafif-ağır gaz seçicilikleri de artmaktadır. Pebax® içerisine PEG200 katarak homojen görünümlü gaz geçirgenlik membranları elde etmişlerdir. Yapılan gaz geçirgenlik sonuçlarına göre PEG200 ile harmanlanan membranların CO₂ geçirgenliği ve yayınlılık katsayısında önemli bir artış görülmüştür. Çekilen SEM fotoğraflarında harman içerisindeki PEG200 oranı arttıkça kristalleşmenin azaldığı görülmüştür. Daha az kristalleşen polimer zincirleri daha rahat hareket ederler ve gaz moleküllerinin polimer zincirleri arasından yayılması daha kolay olur. CO₂/H₂ seçiciliğinde sürekli bir artış görülürken CO₂/N₂ ve CO₂/CH₄ seçiciliklerinde kayda değer bir artış görülmemiştir. Bunun nedeni molekül büyüklüğü CO₂'ye yakın olan N₂ ve CH₄'ün gaz geçirgenliklerinin CO₂'ye benzer oranda artması olarak açıklanmıştır (Car vd., 2008).

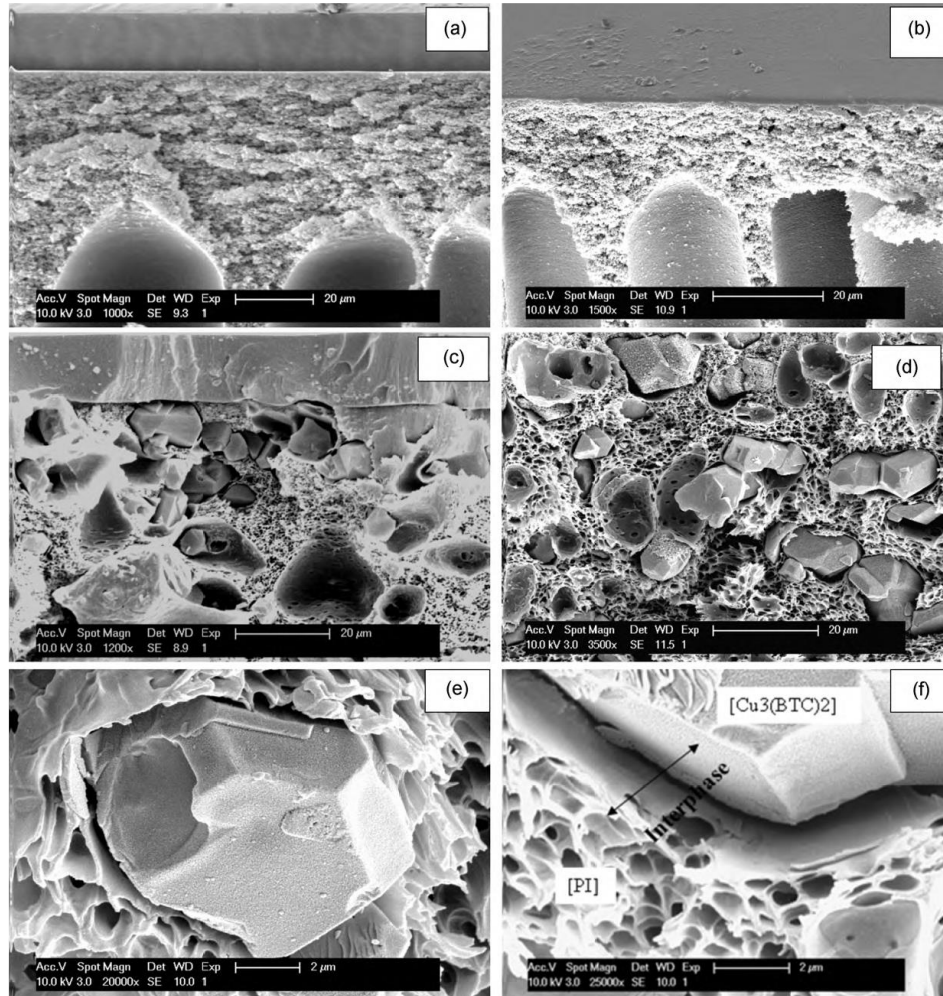
2.6.3. Asimetrik Polimer Harmanlı Karışık Matrisli Membranlar

Basu vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada, faz değişim yöntemini kullanarak Matrimid®/polisülfon harmanlı asimetrik karışık matrisli membran üretmişlerdir. Dolgu malzemesi olarak kristal metal organik kafes yapılar (MOFs) grubunda bulunan Cu₃(BTC)₂ kullanılmıştır. MOF ve membranların film yoğunluğu ve camlaşma sıcaklığı gibi fiziksel özellikleri analiz edilmiştir. Üretilen membranlar kütlece %20 polimer içerirken, %10, %20 ve %30 MOF içermektedir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri incelendiğinde, MOF kristallerinin polimer matrisi içinde ince seçici tabakanın hemen altında gömülü olduğu görülmektedir. Kütlece %30 dolgu maddesi içeren membranda kristaller polimer matrisinin içine en iyi şekilde dağılmış ve gömülmüştür (Basu vd., 2010).

Şekil 2.8'de verilen SEM görüntülerine göre, MOF kristalleri ince seçici tabakanın hemen altındaki polimer matrisinin içine gömülü haldedir. Kütlece %30 oranında hazırlanmış membranın içindeki dolgu maddesi polimer matrisi içinde iyi bir şekilde dağılmış ve gömülmüştür. Daha fazla yakınlştırılmış SEM görüntüleri incelendiğinde, kristallerin polimer film tarafından tamamen sarılı olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinin yanı sıra, gaz geçirgenlik test sonuçları incelendiğinde, PI/PSf/3/1 membranının CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ seçiciliği, saf PI ve PI/MOF membranlardan daha düşüktür. Ayrıca, membrana beslenen gaz karışımı içerisindeki hacimce CO₂ miktarı arttırıldığında, hazırlanan tüm membranların CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ seçiciliğinde azalma görülmektedir (Basu vd., 2010).

Asimetrik polimer harmanlı karışık matrisli membranlara örnek olabilecek bir diğer çalışma konusu ise Rafiq vd., 2012 üzerinde araştırma yaptığı inorganik silika nano parçacık içeren polisülfon/poliimid (PSf/PI) harmanlı membranlardır. Bu projede, PSf matris içerisindeki PI miktarı kütlece %20 oranında, silika miktarı ise kütlece % 5.2, 10.1, 15.2 ve 20.1 oranlarındadır.

Elde edilen membranların taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri incelendiğinde, silika nano parçacıklarının %20.1 oranında hazırlanan membran dışındaki diğer membranların içerisinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. Daha fazla silika eklendiğinde, parçacıklar kümeleşmeye başlamakta ve bu durum ara yüzey boşluklarının oluşmasına sebep olmaktadır. Üretilen membranların termal analiz sonuçlarına göre membran içerisindeki silika nano parçacıklarının miktarı artırıldıkça, camlaşma ve bozulma sıcaklıkları da artmaktadır (Tablo 2.6).



Şekil 2.8. (a) ve (b) saf PI ve PI/PSf/3/1 membranlarının tam görüntüleri; (c) PDMS kaplamasıyla birlikte %30 Cu₃(BTC)₂ içeren PI; (d) az yakınlaşmayla %30 Cu₃(BTC)₂ içeren PI; (e) çok yakınlaşmayla %30 Cu₃(BTC)₂ içeren PI; (f) yakınlaşmış Cu₃(BTC)₂/PI arayüzü (Basu vd., 2010)

Tablo 2.6. Hazırlanan karışık matrisli membranların TGA analizi (Rafiq vd. 2012)

Membranlar	Maksimum Termal Bozulma Sıcaklığı (°C)	Arta Kalan İçerik, %
PSf/PI-%20	548	42,4
PSf/PI-%20 + 5,2	557	43,4
PSf/PI-%20 + 10,1	569	45,5
PSf/PI-%20 + 15,2	598	46,9
PSf/PI-%20 + 20,1	629	47,7

Tablo 2.6’da gösterildiği gibi üretilen membranların içerisindeki silika nano parçacıklarının miktarı %0’dan %20,1’e çıkarıldığında, termal bozulma sıcaklığı 548 °C’den 629 °C’ye kadar yükselmektedir. Ayrıca, membran içerisindeki silika miktarındaki artış, membranların gaz geçirgenlik performansını da olumlu yönde etkilemektedir. Silika miktarı arttıkça, CO₂ ve CH₄ geçirgenlik değerlerinde de artış görülmektedir.

Tablo 2.7. Saf ve karışık gaz seçicilik sonuçları

Membranlar	İdeal Seçicilik (CO ₂ /CH ₄)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği		
		(25/75)	(50/50)	(75/25)
PSf/PI - %20	29,7 ± 0,6	29,5 ± 0,4	29,9 ± 0,6	29,8 ± 0,4
PSf/PI - %20 + 15,2	60,2 ± 0,4	60,1 ± 0,3	60,0 ± 0,7	60,7 ± 0,5

Üretilen membranlar farklı parametreler incelenerek de test edilmiştir. Bu parametrelerden bir tanesi de membran besleme basıncıdır. Yapılan testlere göre, membran besleme basıncı artırıldığında gaz geçirgenlik performansları azalmaktadır. Bunun sebebi, besleme basıncının membran üzerinde oluşturabileceği plastikleşme etkisidir (Rafiq vd., 2012).

Ismail ve grubu yine asimetrik polimer harmanlı karışık matrisli membranlar üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu çalışmada polietersülfon/Matrimid®5218 polimerleri harmanlanmış ve zeolit 4A dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Zeolit 4A, polimer harmanlanmış membran çözeltisi içerisine kütlece %10 ile %50 arasındaki farklı oranlarda eklenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kütlece %30 oranına kadar Zeolit 4A eklenmiş karışık matrisli membranların O₂/N₂ seçicilikleri, saf PES/PI polimerik membranların seçiciliğine göre daha fazla olmaktadır. Bunun sebebi olarak, gaz geçirgenliği sırasındaki zeolit parçacıklarının sebep olduğu moleküler süzme etkisi gösterilebilir. Ayrıca, membran çözeltisi içerisindeki Zeolit 4A parçacıklarının miktarı artırıldığında, O₂ ve N₂ gazlarının geçirgenliklerinde artış görülmektedir ve en yüksek gaz geçirgenlik değeri de kütlece %50 zeolit eklenmiş membranda elde edilmiştir (Ismail vd., 2008).

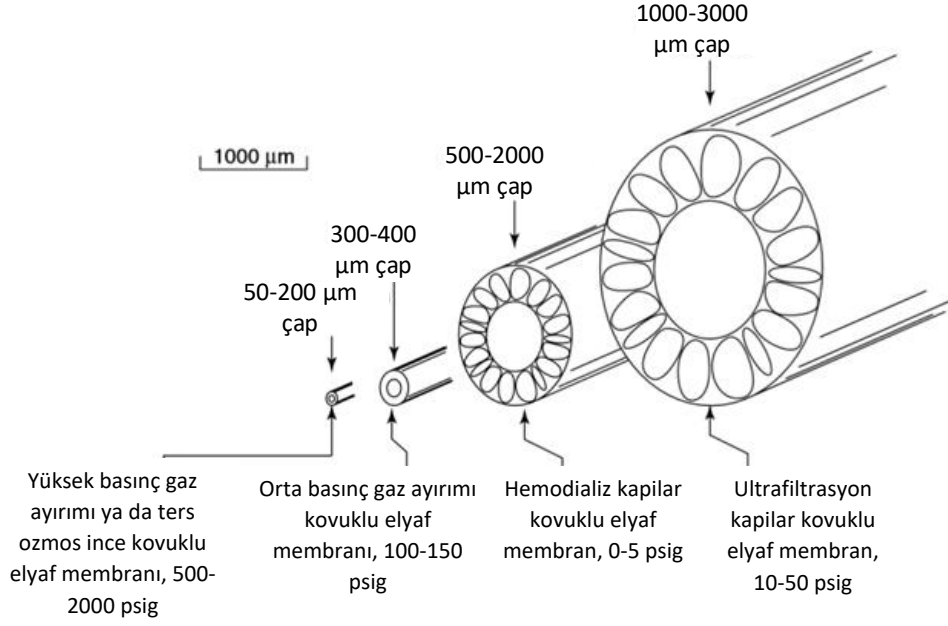
Polietersülfon (PES) ve Matrimid® 5218 (MI) kullanılarak yapılan başka bir çalışmada ise membranlar kuru/ıslak faz değişimi yöntemiyle PES/MI harmanlama oranı 90/10 ile 10/90 arasında değişen asimetrik harman membranlar üretilmiştir. Yapılan SEM analizlerinde saf

membranlar ile PES/MI oranı 90/10, 80/20, 70/30 ve 10/90 olan membranların parmaklı makro boşluklara sahip oldukları görülmüştür. Ancak 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 oranına sahip olan membranların kesit alanı görüntülerinde süngerimsi mikro boşluklar görülmektedir. Araştırmacılar üretilen harman membranların hiçbirisinde bu iki polimerin uyumsuz olduklarına dair bir bulguya rastlamamıştır. Membran yapısındaki parmaklı makro boşluklar gaz ayırım membranlarının geçirgenliklerinin artıp seçiciliklerinin düşmesine neden oldukları için PES/MI 90/10, 80/20, 70/30 ve 90/10 membranların gaz geçirgenlik testleri yapılmamıştır. Gaz geçirgenlik deneylerinde çalışma basıncı arttıkça membranların H_2 , O_2 ve N_2 gaz geçirgenliklerinin arttığı fakat O_2/N_2 ve H_2/N_2 seçiciliklerinin azaldığı görülmüştür. Harman membranların gaz geçirgenlik değerleri, saf polimerlerden üretilen membranların gaz geçirgenlik değerlerinin arasında kalmıştır (Hosseini vd. 2010).

Basu vd. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada Matrimid®/PSf harmanına $[Cu(BTC)_2]$ katarak karışık matrisli asimetrik membranlar hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre Matrimid/PSf 3/1 membranların saf poliimid ve poliimid/MOF membranların gaz geçirgenlik performanslarından daha kötü bir CO_2/CH_4 ve CO_2/N_2 ayırım performansı gösterdiği görülmüştür.

2.7. Kovuklu Elyaf Membranlar

Kovuklu elyaf membranlar 1966 yılında Mahon ve grubu tarafından geliştirilmiştir. Kovuklu elyaf membranlar, ince film membranlara göre birim hacimde yüksek yüzey alanına sahip modüllerin üretilmesi açısından tercih edilmektedir. Aynı maddeden üretilen ince film elyaf membranlar ise kovuklu elyaf membranlara kıyasla daha yüksek akı değerlerine sahiptirler. Gaz ayırımında kullanılan kovuklu elyaf membranlar simetrik bir şekilde gözeneksiz yoğun yapılı (nonporous dense membrane) olarak üretilebildiği gibi membran akısını arttırmak amaçlı asimetrik olarak mikro gözenekli yapıda seçici bir tabakaya sahip olarak da üretilmektedir. Kovuklu elyaf membranlarda seçici tabaka kovuğun iç ya da dış yüzeyinde bulunabilir. Seçici tabaka, üretilen membran ile bütünleşik yapıda olabileceği gibi gözenekli destek membranının üzerine ayrı bir tabaka olarak kaplama yapılarak oluşturulabilir. Kovuklu elyaf membranların çapları Şekil 2.9'da gösterildiği gibi 50 ile 3000 μm arasında değişmektedir (Baker, 2004).



Şekil 2.9. Başlıca kovuklu elyaf membran tiplerinin şematik gösterimi (Baker, 2004)

Membran çapı, membranın gaz ayırımında kullanılacak olan basınca dayalı itici güce karşı dayanıklılığı açısından belirleyici bir faktördür. Aynı zamanda membran çapı, beslemenin (feed) membranın hangi yüzeyinden yapılacağı açısından belirleyici bir faktördür. Membran çapı 50 ile 200 μm arasında ise besleme membranın dış yüzeyinden yapılarak süzüntü (permeate) kovuğun içinden alınır (Baker, 2004).

2.7.1. Kovuklu Elyaf Membranların Üretilmesi

Kovuklu elyaf şeklindeki asimetric membranlar birim hacimde geniş yüzey alanı sağladıkları için endüstriyel kullanımda en uygun membran geometrilerinden birisidir (Peng vd., 2008). Ayrıca kovuklu elyaf membran modüllerinin ölü alanları, film membran modüllerin ölü alanlarından daha küçüktür (Lia vd., 2004).

Kovuklu elyaf membranların üretilmesinde Tablo 2.8’de verildiği gibi çeşitli polimerler kullanılmaktadır. Polimerlerin kimyasal özellikleri, mekanik ve termal özellikleri membranın üretimi için kullanılacak polimer çözeltisinin hazırlanma koşullarında, seçilecek membran üretim yönteminde, kullanılacak çözücü tipinde değişikliklere neden olduğu gibi üretilen membranın seçilicilik ve geçirgenlik değerlerini de etkilemektedir (Feng, Khulbe, Matsuura, & Ismail, 2013). Kovuklu elyaf membranların üretiminde eriyik eğirme (melt spinning) ve çözelti eğirme (solution spinning) yöntemleri kullanılmaktadır.

Kovuklu elyaf membranların üretilmesinde kullanılan eriyik eğirme yöntemi, eriyik polimerin kalıptan ekstrüzyonu sonucu membran üretilmesidir. Eriyik eğirme yöntemi ile üretilen

membranlar, çözelti eğirme yöntemi ile üretilenlere göre genellikle daha yoğun yapıda oldukları için daha düşük membran akısına sahiptirler. Kovuklu elyaf üretiminde kullanılmak istenen polimer için uygun çözücü olmaması halinde bu yöntem tercih edilmektedir (Baker, 2004).

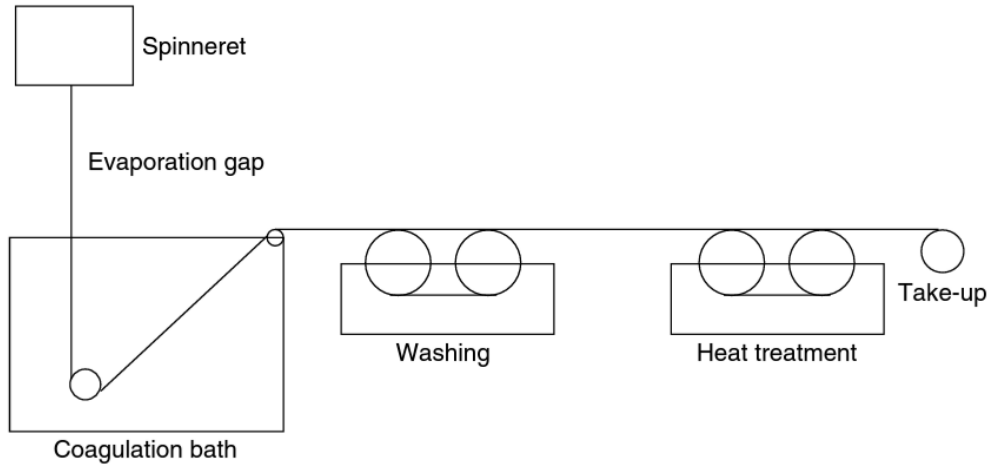
Tablo 2.8. Kovuklu elyaf membran üretiminde kullanılan polimer tipleri (Feng, Khulbe, Matsuura, & Ismail, 2013) (Baker, 2004)

Polimer Tipi	
Selüloz asetat	CA
Polivinilidin florür	PVDF
Polieter sülfon	PES
Poli benzimidazol	PBI
Polieterimid	PEI
Polipropilen	PP
Torlon	
Matrimid	
Polieterketon	PEK
Yüzey aktif makromoleküller	SMM
Ultem	
Polidimetisiloksan	PDMS
Polianilin	PAni
Kitosan	Ch
Politetraflüoraetilen	PTFE
Poli(4-metil-1-penten)	PMP
Silikon kauçuk	SR
Poli(etilen-ko-vinil alkol)	EVOH
Poliakrilonitril	PAN
Poli(4-vinilpridin)	P4VP
Poli(vinilidin florür-ko-vinylidene fluoride-co-hekzafloropropilen)	PVDF-HFP

Literatürde, asimetric kovuklu elyaf üretimi yapabilmek için tercih edilen en yaygın yöntem kuru-ıslak eğirme (dry-wet spinning) yöntemidir. Polimer uygun bir çözücüde çözülüp hazırlanan polimer çözeltisi ile uygun görülen oluk sıvısı hazırlandıktan sonra iki ağızlı iplik borusu (twin-orifice spinneret) kullanılarak asimetric yapıli kovuklu elyaf membranlar üretilmektedir. Çözelti eğirme yöntemindeki üretim basamakları Şekil 2.10'de gösterilmektedir.

Bu yöntem için polimer uçucu ve uçucu olmayan olmak üzere iki farklı çözücü içerisinde çözülür. Kuru eğirme sürecinde membran çözeltisinin içerisindeki uçucu çözücü buharlaşır. Kuru eğirmeyi takip eden ıslak eğirme sürecinde polimer çözeltisi polimerin çökelticisi olan bir

kimyasalın içerisinde eğrilir. Gözeneksiz kabuk tabaka kuru eğirme sürecinde uçucu çözücünün buharlaşması sırasında oluşur. Gözenekli destek tabaka ise ıslak eğirme sürecinde uçucu olmayan çözücünün çözücü-olmayan malzeme ile yer değiştirmesi sırasında oluşur. Gözeneksiz seçici tabaka, ıslak eğirme sırasında gecikmeli geri ayırım (delayed demixing) süreciyle de oluşabilir. Genellikle faz değişim sürecini hızlandırmak amacıyla çok güçlü bir çözücü-olmayan madde seçilir (Jiang vd. 2006). Membranın son performansı; polimer çözücüsünün özelliklerine (dope fluid), kovuk sıvısının özelliklerine (bore liquid), iplik borusuna (spinneret), hava boşluğuna, çözücü madde ile çözücü-olmayan maddede arasındaki etkileşime ve akış hızına bağlıdır.



Şekil 2.10. Çözelti eğirme yöntemiyle kovuklu elyaf membran üretim basamakları (Baker, 2004)

İki ağızlı iplik borusundan istenilen akış hızının sağlanabilmesi için pompa yardımıyla akıtılan polimer çözeltisi ve oluk sıvısı, hava boşluğundan geçerken kuru-ıslak faz değişimine (dry-wet phase inversion) maruz kalır. Koagülasyon banyosunda ise kovuklu elyaf membranda ıslak faz değişimi gerçekleşir. Kovuklu elyaf membranlar koagülasyon banyosunda serbest düşüş ile toplanabildiği gibi makara yardımıyla da toplanabilmektedir. Yıkama adımı membran yapısında faz değişimi sırasında kalan çözücünün uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Çözücü değişimi için yeterli sürede yıkamanın yapılmasından sonra kovuklu elyaf membranlar koagülasyon banyosu sıvısının tipine göre fazladan bir çözücü değiştirme metoduna daha tabi tutulmaktadır. Tavlama işleminde ise yıkama adımından sonra membran yapısında kalmış olan çözücünün buharlaştırılıp, membran yapısındaki çözücünün tamamen uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Çözücünden arındırılmış ve kurutulmuş membran daha sonra toplayıcı makaraya sarılmaktadır (Baker, 2004).

Clausi ve Koros (2000)'un araştırmasına göre uçucu çözücü kullanmanın kuru eğirme sürecinde faz değişimini etkiler ve farklı uçuculukta çözücülerini aynı anda kullanmak faz

değişimini kontrol edilebilmesini sağlar. Literatürde, çözücü-olmayan sıvı (external coagulant) olarak genellikle zararsız olması ve ucuzluğu nedeniyle su kullanılır. Su aynı zamanda kovuk sıvısı (bore liquid) olarak da tercih edilir. İsmail vd. (1999)'nin araştırmasına göre; sudan oluşan kovuk sıvısına çözücü ve tuz eklemek suyun etkinliğini azaltmış ve membranın şekline etki ederek seçiciliğinin artmasını sağlamıştır. Kapantaidakis vd. (2002) tarafından yürütülen çalışma göstermiştir ki; kovuk sıvısındaki çözücü miktarının artışı membranın akısını arttırırken seçiciliğinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır.

2.7.2. Çözelti Eğirme Koşullarının Membran Performansına Etkisi

Oluk sıvısı olarak kullanılan sıvılar ve kompozisyonu, polimer çözeltisinde kullanılan polimer ve çözücü tipi, polimer kompozisyonu, katkı maddeleri, oluk sıvısı ve polimer çözeltisinin akış hızı, iplik borusunun iç ve dış çapı, hava boşluğunun mesafesi, sıcaklık, koagülasyon sıvısının tipi, kovuklu elyaf membranın sarım hızı üretilen kovuklu elyaf membranın gaz ayırım performansını belirleyen faktörlerdendir (Baker, 2004, Feng vd. 2013, Kaltalı,2014).

Oluk sıvısı tipi ve kompozisyonu kovuklu elyaf membranların eğilmesi sırasında destek tabakada meydana gelen taşınım rezistansına etki ederek membran yüzeyinde kusur oluşumuna ve membran gaz ayırım performansına etkileri mevcuttur (Tablo 2.9). Oluk sıvısının tipi, koagülasyon banyo sıvısının tipine bağlı olarak seçici tabakanın kovuklu elyaf membranda oluşum yüzeyi açısından da belirleyici bir faktördür (Chung vd. 1997, Baker, 2004, Chen vd. ,2014).

Tablo 2.9. Oluk sıvısı tipi ve kompozisyonunun membran gaz ayırım performansına etkisi

Oluk Sıvısı	Gaz geçirimsizliği (GPU)			Seçicilik			Referans
	He	CO ₂	O ₂	He/N ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	
2-PrOH	1.8	0.4	0.11	17.0	3.8	2.0	(Wang, Li, Teo, 2000)
H ₂ O	220.5	80.4	18.7	58.8	21.4	5.00	
%50 2PrOH/H ₂ O	202.8	81.9	17.6	81.2	27.9	5.67	

Asimetrik membran oluşumu mekanizması, polimer solüsyonu ve koagülasyon banyosu arasındaki etkileşimler ve faz değişiminin kinetik özellikleri tarafından etkilenmektedir. Polimer çözeltisine çözücü-olmayan bir sıvının katılması ile koagülasyon değerini düşürerek koagülasyon hızını arttırır. Kuru faz değişimi sırasında çözücü ve çözücü-olmayan sıvı polimer çözeltisinin ısisına ve uçuculuklarına bağlı olarak membran yüzeyinden buharlaşarak bölgesel polimer konsantrasyonun artması ile faz ayırımı gerçekleşerek seçici yoğun tabaka oluşur.

Kullanılan çözücünün yüzey gerilimi membran yüzeyindeki kapilar basıncını etkileyerek yüzeyin gözenekliliğini ve seçici tabakanın oluşumunu etkilemektedir. Seçici tabakanın yapısı ıslak faz değişimi sırasında koagülasyon banyosunun içe giriş hızının çözücünün ve çözücü-olmayan sıvının dışarıya çıkış hızına oranından etkilenmektedir. Kuru ve ıslak faz değişim hızları membran morfolojisini etkileyerek kovuklu elyaf membranın Tablo 2.10'da gösterildiği gibi gaz ayırımı performansını etkilemektedir (Wang vd., 1996).

Seçici tabakanın yoğunluğu ve membran morfolojisi polimer çözeltisindeki polimer oranına ve polimer tipine bağlı olarak değişmektedir. Bölgesel polimer konsantrasyonun membran morfolojisine olan etkisi nedeniyle membran gaz ayırım performansı polimer çözeltisindeki polimer oranından Tablo 2.11'de gösterildiği gibi etkilenmektedir.

Tablo 2.10. Polimer çözeltisine eklenen çözücü-olmayan sıvı tipinin membran gaz ayırım performansına etkisi

Membran kodu	Gaz geçirimsizliği (GPU)				Seçicilik			Referans
	He	CO ₂	O ₂	N ₂	He/N ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	
PNo-4 (çözücü-olmayan sıvı eklenmemiş)	284	103	100	107	2.65	0.96	0.93	(Wang, Li, Teo, 1996)
Pet-4 (çözücü-olmayan sıvı EtOH)	122	41	35	45	2.71	0.91	0.78	
PPr-4 (çözücü-olmayan sıvı 2-PrOH)	1587	741	757	816	1.94	0.91	0.93	

İplik borusunun tasarımı polimer çözeltisinin iplik borusunun içindeki akışını etkileyerek uzama hızını ve kayma hızını etkilemektedir. Değişen uzama ve kayma hızının moleküler dizilim ve bağ yoğunluğuna olan etkisi nedeniyle kovuklu elyaf membranın morfolojisi değişmektedir. Tablo 2.12'de farklı akış açılarının uzama ve kayma hızına olan etkisinden kaynaklanan değişikliklerin membran gaz geçirgenliğine ve seçiciliğine olan etkisi gösterilmektedir.

Tablo 2.11. Polimer çözeltisi konsantrasyonunun membran gaz ayırım performansına etkisi

Polimer çözeltisi konsantrasyonu (%m)	Gaz geçirimsiliği (GPU)	Seçicilik	Referans
25	1.0 (O ₂)	6.8 (O ₂ /N ₂)	(Krol, Boerrigter, Koops, 2001)
22	1.7 (O ₂)	6.4 (O ₂ /N ₂)	
Dope A (PI: PES 20:80)	40 (CO ₂)	40 (CO ₂ /N ₂)	(Kapantaidakis, Koops, 2002)
Dope B (PI: PES 50:50)	31 (CO ₂)	35-38 (CO ₂ /N ₂)	
Dope C (PI: PES 80:20)	60 (CO ₂)	39 (CO ₂ /N ₂)	

Tablo 2.12. Farklı akış açılarının membran gaz ayırım performansına etkisi

Gaz geçirimsiliği (O ₂) (GPU)			O ₂ /N ₂ Seçiciliği			Referans
60 °	75 °	90 °	60 °	75 °	90 °	(Cao, Chung, Chen, Dong, 2004)
4.21	4.63	4.75	6.18	6.10	4.76	
3.08	2.68	3.75	5.50	6.33	4.70	

Kovuklu elyaf membranların koagülasyon banyosunda faz değişimi serbest düşme ile gerçekleşebildiği gibi makara ile koagülasyon banyosundan çekilerek de gerçekleştirilebilmektedir. Çekme işlemi nedeniyle değişen uzama hızı membran morfolojisini değiştirmesi nedeniyle membran gaz geçirgenliğini ve seçiciliğini etkilemektedir.

Tablo 2.13. Membran sarma işleminin membran gaz ayırım performansına etkisi

Membran kodu	Membran sarma işlemi	Geçirimsilik (GPU)			Seçicilik		Referans
		H ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	
C	Serbest düşme	30.9	3.542	4.90	6.18	1.38	(Hosseini, Peng, Chung, 2010)
D	Çekme	39.0	0.527	5.76	6.77	10.93	

İplik borusu ile koagülasyon banyosu arasındaki hava boşluğunun mesafesi membrandaki gözeneklerinin oluşması ve esnemesi açısından kritik bir değişkendir (Baker, 2004). Bu

nedenle hava boşluğunun mesafesi kovuklu elyaf membranın seçicilik ve geçirgenlik değerlerine etki etmektedir. Yapılan bazı çalışmalar göre hava boşluğu mesafesinin artışı membranın gaz geçirgenliğini artırırken, bazı çalışmalarda ise gaz geçirgenliğinin düşmesine neden olduğu belirtilmektedir (Tablo 2.14).

Tablo 2.14. Hava boşluğunun mesafesinin membranın gaz geçirgenliğine etkisi

Membran kodu	Hava boşluğunun mesafesi (cm)	Gaz geçirimliliği (GPU)	Referans
Dope A membranı	0	3.8	(Kapantaidakis, Koops, Wessling, 2002)
	10	55	
PNo	0	103	(Wang, Li, Teo, 1996)
	22	42	
PMe	0	387	
	22	837	
RHo1	5	81.1	(Wang, Li, Teo, 2000)
	15	97.9	
Rho2	5	88.6	
	15	74.9	
A	0	75.8	(Chung, Teoh, Hu, 1997)
	14.4	22.9	
A	0	28	
	6	68	
PEI1	0	367	(Wang, Li, Teo, 1998)
	30	462.6	
PEI2	2	780	
	10	5570	
M1	2.5	33.7	(Clausi, Koros, 2000)
	18.5	11.2	
M2	2.5	19.9	
	11.5	9.4	
M3	0.1	33	(Carruthers, Ramos, Koros, 2003)
	40	2.1	

2.7.3. Kovuklu Elyaf Membranların Kaplanması

Kovuklu elyaf membranlar birim hacimde yüksek membran yüzey alanı elde edilmesi amacıyla modül haline getirilmektedir. Membran geçirgenliğinin artırılması gibi membran performansının iyileştirilmesi açısından uygulanan yüksek basınç nedeniyle, modül haline getirilen kovuklu elyaf membranların mekanik olarak dayanıklı olması gerekmektedir. Membranla yapılan gaz ayırımında membran seçiciliğinin de yüksek olması istenmektedir. Fakat membran geçirgenliği ve seçiciliği arasında ters orantılı bir ilişki söz konusudur. Bu nedenle kompozit kovuklu elyaf membranların üretilmesi membran geçirgenliğinin

azaltılmadan, mekanik dayanıklılığının ve seçiciliğinin artırılması açısından önem kazanmaktadır (Baker, 2004). Kovuklu elyaf membranların kaplanması membran performansına etkisi Tablo 2.15’de gösterilmektedir.

Tablo 2.15.Kovuklu elyaf membranların kaplanması membran performansına etkisi

Membran kodu	Gaz geçirimsizliği (GPU)		Seçicilik	Referans
	CO ₂	N ₂	CO ₂ /N ₂	
PDMS/PAN 1	2151.7	228.1	9.43	(Chen, Thong, Li, Chung, 2014)
PDMS/PAN/PEBAX	481.5	11.5	42.0	
Kaplanmamış Dope A fiber (Hava boşluğu 10 cm)	100	50	2	(Kapantaidakis,Koops, 2002)
Kaplanmış Dope A fiber (Hava boşluğu 10 cm)	40	1	40	

2.7.4. Dolgulu Karışık Matrisli Kovuklu Elyaf Membranlar

Seramik ve zeolit membranlar, polimer yapıli membranlar ile kıyaslandığı zaman çok yüksek seçilik değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Fakat bu membranların üretiminin zorluğu ve maaliyeti göz önüne alındığı takdirde, dolgulu karışık matrisli membranların üretimi daha avantajlı olduğu düşünülmektedir. Bu sayede zeolit membranların yüksek seçiciliği ile polimer membranların üretimin kolaylığı ve düşük üretim maaliyeti bir araya getirilebilmektedir. Dolgu malzemeleri membranların akısını ve membranların kirlenmeye karşı direncini de (fouling resistance) arttırmaktadır (Kim & Van der Bruggen, 2010). Dolgu maddesi olarak zeolit, silika, karbonlar, karbon nano tüpleri, metal oksitler, metal organik yapılar kullanılabilmektedir. Dolgulu karışık matrisli kovuklu elyaf membranların üretiminde karşılaşılan dolgu maddesinin matris içinde homojen dağılmaması ve matrise tutunması gibi sorunların giderilmesi için yüzey modifikasyonu yapılarak inorganik ve organik fazlar arasında uyusurluk sağlanmaktadır. Bu nedenle, metal organik yapılar yüzey modifikasyonuna daha uygun oldukları için dolgu maddesi olarak tercih edilmektedirler (Zulhairun, Ng, Ismail, Murali, & Abdullah, 2014) (Husain & Koros, 2007). Tablo 2.16’da farklı polimerik kovuklu elyaf membranlarda kullanılan dolgu maddesi türlerine göre geçirgenlik ve seçicilik değerleri verilmiştir.

Tablo 2.16. Farklı polimerik kovuklu elyaf membranlarda kullanılan dolgu maddelerinin membran gaz ayırım performansına etkisi

Polimer tipi	Dolgu maddesi	Geçirimsizlik (CO ₂)	Seçicilik CO ₂ /CH ₄	Referans
Matrimid 5218	Yok	4.45 Barrer	37	(Bakhtiari, Mosleh, Khosravi, Mohammadi, 2011)
	Zeolite 4A	5.98 Barrer	43	
	CMS	4.76 Barrer	48	
P84	Yok	0.83 Barrer	7	
	CNT	1.09 Barrer	11	
Matrimid	Yok	11.3 Barrer	35	(Husain, Koros, 2007)
	GT 4A	9.17 Barrer	41.2	
Ultem	Yok	1.535 Barrer	37.9	(Eiras, Labreche, Pessan, 2016)
	ZIF-8	11.1 Barrer	40.4	
Psf	Yok	65.24 GPU	17.15	(Zahri, Wong, Goh, Ismail, 2016)
	GO	74.47 GPU	29.90	
PI	Yok	87.6 GPU	12.8	(Hu vd. 2010)
	3% Cu ₃ (BTC) ₂	64.9 GPU	7.7	
	6% Cu ₃ (BTC) ₂	37.2 GPU	8.6	

Karbondiyoksiti metandan ayırmak amacıyla hazırlanan membranlarda en yaygın kullanılan polimer polisülfondur. Polisülfonun içerisine katkı malzemeleri eklenerek performansı iyileştirilmeye çalışılmıştır. İsmail ve çalışma grubu saf polisülfondan farklı eğirme hızlarında kovuklu elyaf membranlar üretmiştir. Bu membranların CO₂ geçirgenliği 54.8 ila 88.2 GPU arasında değişirken CO₂/CH₄ ideal seçiciliği 1.63 ile 4.15 arasında değişmektedir. PSf kovuklu elyaf membranın PDMS ile kaplanmasıyla CO₂ geçirgenlik 38.1 ile 58.1 GPU arasındaki değerlere düşmüştür. PDMS ile kaplamak CO₂/CH₄ ideal seçiciliğini ise 13.6 ile 41.5 değerleri arasına yükseltmiştir (Chung vd., 1997). Jiang ve Chung'a ait bir başka çalışmada PI destek tabaka PSf seçici tabaka ve zeolit-beta dolgu malzemesi kullanılarak kovuklu elyaf

membranlar üretilmiştir ve silikon ile kaplanmıştır. Sadece polimerden oluşan PI/PSF membranın silikon ile kaplandıktan sonraki CO₂ geçirgenliği 2.55 GPU, CO₂/CH₄ ideal seçiciliği 24'dür. Bu membrana %10 oranında zeolit-beta eklenmesi CO₂ geçirgenliğini 2.3'e düşürürken CO₂/CH₄ ideal seçiciliğini 25'e çıkarmıştır. Zeolit-beta oranının %30'a çıkmasıyla CO₂ geçirgenlik değeri 2.2 GPU'ya düşmüş CO₂/CH₄ ideal seçiciliği ise 39'a çıkmıştır (Li vd. 2004). Magueijo ve grubu PSf ve karbon xerogel kullanarak karışık matrisli kovuklu elyaf membranlar üretmiş, bu membranların PDMS ile kaplanmış ve kaplanmamış durumlardaki performansına bakmıştır. Bu çalışmaya göre saf PSF membranın CO₂ geçirgenliği 187 GPU ve CO₂/CH₄ ideal seçiciliği ise yoktur (CO₂/CH₄=1), aynı membran PDMS ile kaplandığında CO₂ geçirgenliği 185'e düşerken CO₂/CH₄ seçiciliği 40.3'e çıkmıştır. Aynı çalışmada PSF'a %5 oranında karbon xerogel eklenmesi CO₂ geçirgenliğini 187'den 262 GPU'ya yükseltirken CO₂/CH₄ ideal seçiciliğini 0.83'e düşürmüştür. Bu membran PDMS ile kaplandığında ise geçirgenlik değeri 103 GPU'ya düşerken seçiciliği 33'e çıkmıştır. Aynı miktarda (%5) mikro gözenekli karbon xerogel eklenmesiyle CO₂ geçirgenlik değeri 187 GPU'dan 365 GPU'ya çıkmış CO₂/CH₄ ideal seçiciliği ise 0.91 olmuştur. Bu membranın PDMS ile kaplanması geçirgenlik değerini 95.4 GPU'ya düşerken ideal seçicilik değeri ise 39.1'e çıkmıştır (Magueijo vd., 2013).

Yaygın olarak kullanılan bir diğer polimer ise poliimiddir. Bir poliimid türü olan Matrimid'de karbon dioksit ayırmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Kovuklu elyaf membran Matrimidle yapılan çalışmalarda CO₂ geçirgenliği 8.5 ile 14.7 GPU arasında değişirken CO₂/CH₄ ideal seçiciliği 37 ile 59.6 arasında değişmektedir (Cao vd., 2002, Ying vd., 2012, Ismail vd., 2008). Poliimidler arasında en yüksek CO₂ geçirgenlik değeri bir tür florlanmış poliimid olan 6FDA grubuna aittir. 6FDA-2,6-DAT kovuklu elyaf membranın PDMS ile kaplandıktan sonraki geçirgenlik değeri 76 GPU, CO₂/CH₄ ideal seçiciliği ise 63'dür (Cao vd., 2002). 6FDA-Durane kovuklu elyaf membranın PDMS ile kaplandıktan sonraki CO₂ geçirgenliği 373 GPU, CO₂/CH₄ ideal seçiciliği ise 19.7'dir (Chung vd., 2000).

Literatürde ZIF-8 içeren ve asimetrik yapıdaki karışık matrisli membranlardan oldukça az bahsedilmiştir. Bu az çalışmalardan biri Koros ve grubuna aittir. Bu çalışmada kütleye %10 ticari ZIF-8 ile polieterimide (ULTEM-1000) kuru-ıslak söndürme (dry-jet-wet quenching) yöntemiyle kovuklu elyaf haline getirilmiştir. Bu yöntemle asimetrik bir membran elde edilmiştir, gözeneksiz kabuk tabaka polimer çözeltisinin havada geçirdiği kısa çözücü uçurma süresinde oluşmuştur, gözenekli destek tabak ise hızlı gerçekleşen faz değişimi sırasında olmuştur. CO₂ geçirgenlik sonuçları saf ultem film membran için 1.4 GPU, saf Ultem kovuklu elyaf membran için 14 GPU, %17 ZIF-8 içeren Ultem kovuklu elyaf karışık matrisli membran için ise 26 GPU olarak verilmiştir. CO₂/N₂ seçiciliği ise akılara paralel olarak artmıştır. Film membran için 25, Ultem kovuklu elyaf membran için 30, ZIF-8/Ultem kovuklu elyaf membran içinse 36 olarak rapor edilmiştir (Dai vd., 2012).

2.8. Gazların Polimerik Membranlarda Soğurulması ve Taşınımı

Gazların polimerik gaz ayırım membranlarından taşınımı, soğurulmuş (sorption) gaz moleküllerinin membran kesitinden yayılımıyla (diffusion) gerçekleşir. Gaz akısı, polimer matrisi tarafından soğurulmuş gaz moleküllerinin derişim değişimine bağlıdır. Bu basit mekanizma, çözünme-yayılma mekanizması (solution-diffusion model) olarak bilinir. Homojen polimerlerde gazların soğurulumu iki sınıfa ayrılmaktadır. Kauçuksu polimerlerde soğurulma mekanizması Henry Yasası (Henry's Law) ile açıklanır. Buna göre soğurulum izotermi $C = S \times P$ formülüyle ifade edilir. Bu formülde C polimerce soğurulan molekülün derişimini, P basıncı sembolize ederken, S çözünürlük katsayısının kısaltılması olarak kullanılmıştır. Camı polimerlerde ise ikili kipli soğurma modeli (dual mode sorption model) kullanılmaktadır. Bu modelde matris soğurulması için Henry tipi izotermiler ile bölgesel soğurulma için ise Langmuir tipi izotermiler birleştirilmiştir. İkili kipli soğurma mekanizması modeli, çok geniş bir camı polimer yelpazesi için gaz geçirgenliğini basınca bağlı değişimini başarılı bir biçimde açıklamaktadır. Ancak model sadece gaz geçirgenliğinin operasyon basıncının artmasıyla düştüğü durumlarda geçerlidir. Membran geçirgenliğinin basınca bağlı değişimi incelendiğinde üç farklı durum görülmüştür (Chen, Ruaan, ve Lai 1997).

1. İlk durumda membran geçirgenliği basınç arttıkça düşer. Örneğin, polisülfon ve polistirenin CO₂ geçirgenliği basınç arttıkça düşmektedir. Bu tip bir basınç etkisi ikili-kipli soğurma modeliyle uyumludur.

2. İkinci durumda trans-membran basıncının artışıyla beraber membran geçirgenliği artar. Selluloze asetat (CA) ve polimetilmetakrilimid (PMMA) polimerlerinin CO₂ geçirgenliğinde olduğu gibi.

3. Üçüncü durumda ise düşük basınç seviyelerinde basınç artışıyla beraber membran geçirgenliği düşerken basıncın biraz daha artmasıyla membran geçirgenliğinde artış görülür. CO₂'in polikarbonat membrandan geçirilmesi bu üçüncü durumdaki gibidir.

İkili kipli soğurma modeli ikinci ve üçüncü durumu açıklamak da yetersiz kalmaktadır (Chen, Ruaan, ve Lai 1997).

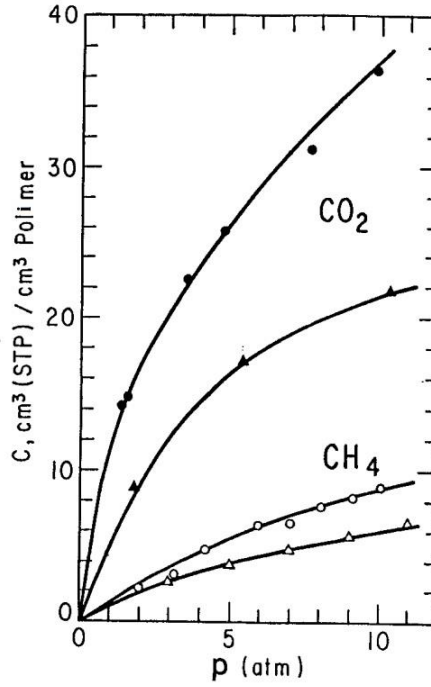
Çözünme-yayılma teorisi yada geleneksel ikili kipli soğurma modeline göre gazın polimerde çözünürlüğü ile geçirgenliğinin basınca bağlı değişimi benzer eğilim göstermektedir. Diğer bir deyişle eğer çözünürlük basınç artışıyla artıyor ise geçirgenlik de basınç artışıyla artmalıdır. Benzer şekilde geçirgenlik basın artışıyla düşüyor ise çözünürlüğünde düşmesi beklenir. Yayılım ise basıncın fonksiyonudur. Bu genellemelerin geçerli olmadığı durumlar için araştırmacılar farklı modeller geliştirmişlerdir. Bu modelleri geliştirebilmek için polimerik membranın gaz soğurma kapasitesinin (bir diğer deyişle gazın o polimerik membrandaki çözünürlüğünün) bilinmesi elzemdir. (Chen, Ruaan, ve Lai 1997).

Membranların gaz soğurma kapasitelerinin ölçümü; gaz soğurma kapasitesi ile geçirgenliklerini ilişkilendirmek, gazların membran kesitinden taşınımını anlamlandırabilmek ve yukarda sözü edilen ikinci ve üçüncü durum basınç etkisini açıklayabilmek için gereklidir(Chen, Ruaan, ve Lai 1997).

Soğurma kapasitesi polimerik membranın gazlar üzerindeki seçiciliğini anlamlandırmak için de önemlidir. Polimerin gaz ayırım performansı o polimerin seçiciliği ile ilişkilidir. Geçirgenlik seçiciliğinin oluşmasında yayılım seçiciliği ile çözünürlük seçiciliği eşit derecede önemlidir. CO₂ ve CH₄ gibi kinetik çapları birbirlerine çok yakın olan gazların yayılım seçicilikleri 1'e yakındır. Bu tip gazların seçiciliğini yüksek oranda çözünürlük seçiciliği belirler. Örneğin CO₂ ve CH₄'ün kinetik çapları birbirine çok yakın ve yayılım seçicilikleri 1 olmasına karşın polimerlerin CO₂ geçirgenliği metaninkinden fazladır. Bunun nedeni CO₂'nin methandan daha yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır. Dolayısıyla özellikle kinetik çapları birine çok yakın olan gaz çiftlerinin membran seçiciliklerini çözünme kapasiteleri belirlediği için bu tip gazların soğurulma miktarları ve çözünürlüklerinin hesaplanması gaz taşınım mekanizmasının anlaşılabilmesi açısından çok önemlidir (Vopicka vd. 2014).

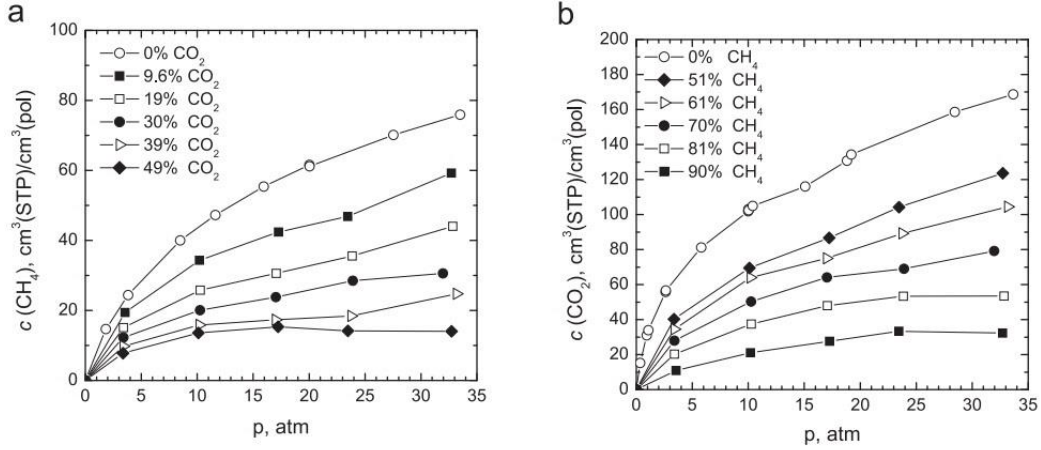
O'Brain ve Koros laboratuvarlarında sentezledikleri PMDA-ODA poliimid filmin soğurma kapasitesi ile aynı kimyasal yapıya sahip ticari Kapton polimid filmin gaz soğurma kapasitesini karşılaştırmışlardır. Laboratuvar ortamında hazırlanan poliimidden (PMDA-ODA) üretilen filmin gaz soğurma kapasitesinin, ve gaz geçirgenliğini ticari polimid filminden daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Dimetilasetamid ve poliamikasid kullanılarak hazırlanan (PMDA-ODA) poliimid fiilmin, yüksek soğurma ve geçirgenlik kapasitesine sahip olmasında bu polimerik filmin hazırlandıktan sonra vakum ortamında önce 210 °C derecede 24 saat daha sonra 280 °C derecede 4 saat boyunca tavlamaının etkili olduğu ileri sürülmüştür. İki tip poliimidin soğurma izotermi Şekil 2.11'de verilmiştir(O'Brien, Koros, and Husk 1987). Basınç yükseldikçe Kapton poliimid ile PMDA-ODA'nın soğurma kapasiteleri arasındaki fark daha da artmaktadır. 10 atm basınç da PMDA-ODA Kapton poliimide kıyasla CO₂ yi %68 oranında CH₄'ü ise %50 oranında daha fazla soğurmaktadır (O'Brien vd. 1987).

Vopicka ve çalışma grubu camsı bir mikro gözenekli polimer olan (PIM-1)'in CO₂/CH₄ karışım gazları soğurma kapasitesini çalışmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki; gazlar karışım halinde iken her gaz çiftinin polimerdeki çözünürlüğü saf hallerinin çözünürlüğünden daha düşüktür. Gazların çözünürlüğündeki bu düşüş metan gazında çok daha belirgin kendini göstermektedir (Vopicka vd. 2014).



Şekil 2.11. CO₂ ve CH₄'e ait 35 °C derecedeki gaz soğurma izotermi PMDA-ODA (●○) Kapton film (▲Δ) (O'Brien vd. 1987)

Bu çalışmada karışım derişiminin, basıncın, ve füğasitinin çözünürlüğe etkisi araştırılmıştır. Basınca bağı sorpsiyon izotermi ve çözünürlük değeri 2.12'de verilmiştir. Şekil 2.12 (a) da CH₄'ün Şekil 2.12(b)'de ise CO₂'nin PIM-1 polimerince 35 °C derecede soğurulma miktarları verilmiştir. Her iki gaz çifti içinde karışım halinde ikinci gazın derişimi arttıkça birinci gazın soğurulma miktarı azalmıştır. Bu azalma CH₄'de çok daha belirgindir. Örneğin 10 atm'de CO₂ derişimi 0'dan %49'a çıkmasıyla sorpsiyon miktarı 40 cm³ CH₄/cm³ polymer 'den 10 cm³ CH₄/cm³ polimer'e düşmüştür. Sorpsiyon miktarı yaklaşık olarak %75 azalmıştır. Aynı basınçta CO₂'nin soğurulma kapasitesinde aynı miktarda düşüşü gözlemleyebilmek için ise ikinci gaz olan metanın derişiminin 0'dan %80'e çıkması gerekmektedir. Grafikler dikkatlice incelendiğinde sorsiyon izotermi basıncı eksenine iç bükey konumda olduğu görülür. Yani soğurulma miktarının basınçla artışı azalarak olmuştur. Burdan çözünürlük katsayısının (S=C/f) basınç artışıyla azaldığı sonucu çıkarılmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, her iki gaz çiftinin de; CH₄'ün ve CO₂'nin PIM-1'deki çözünürlüğü karışım hallerinde olduğu (ikinci bir nufuz edecek gaz bulunduğu durumlarda) durumlarda saf hallerine kıyasla azalmıştır. Bu durumun nufuz edecek gazlar arasındaki rekabetin her iki gazında çözünürlüğünü baskılanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Vopicka vd. 2014).



Şekil 2.12. 35°C derecede farklı basınç ve karışım oranlarında PIM-1 polimerinin CH₄ (a) ve CO₂ (b) soğurma izotermi (Vopicka vd. 2014).

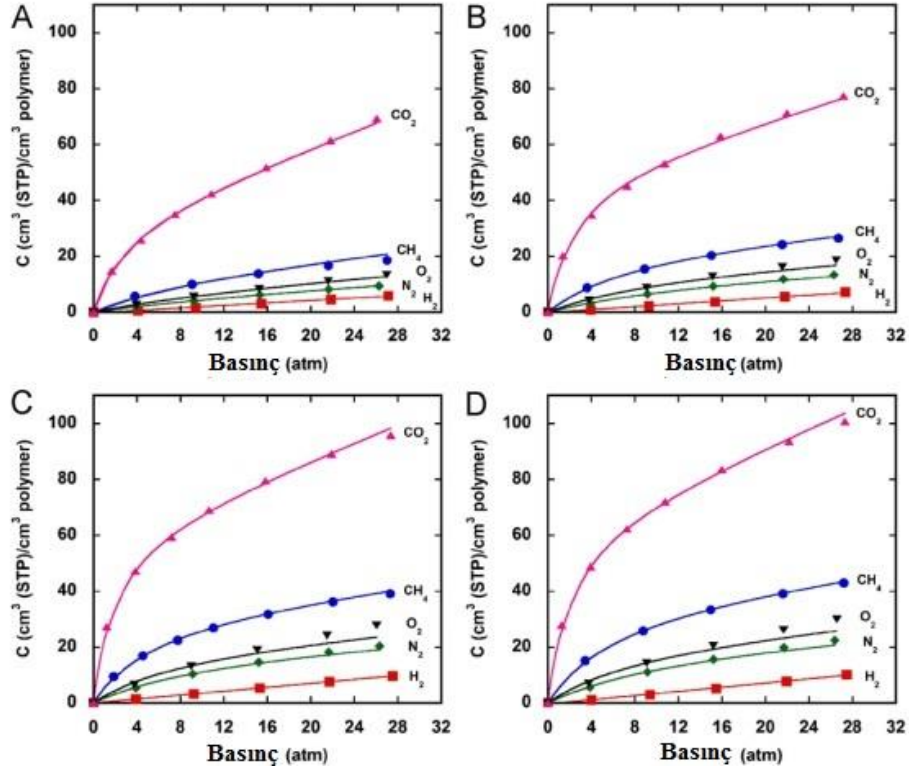
Polimerik membran ile nüfuz eden madde arasındaki bir çok etkileşim maddenin taşınım mekanizmasını etkilemektedir. Örneğin karbondioksitin birçok polimerle etkileşimi azot ve oksijenden çok daha güçlüdür. Bunun nedeninin karbondioksitin polar yapısı ve plastize edici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Camsı polimerler ile nüfuz eden madde arasındaki çok güçlü etkileşim camsı polimerin oda sıcaklığında bile plastize olmasını yani kauçuksu bir yapıya geçmesini sağlayabilir(Tsujita 2003).

Yoshiharu Tsujita ısıtıl işlem görmüş camsı polimerlerdeki soğurma davranışını incelemiştir. Camsı geçiş sıcaklığının altında tavlama uygulanan ısıtıl işlemlerden biridir. Bu işlem membranın mikrogözeneklerini ve boşluk hacmini düşürmektedir. copoly(VDCN–VAc) polimerinin CO₂ soğurma kapasitesi 29 cm³/cm³ polimer iken 160 °C derecede 15 saat tavlamanın ardından 24 cm³/cm³ polimer'e düşmüştür(Tsujita 2003).

Koros bir çalışmada karışım halindeki gazların camsı polimerlerce soğurulma davranışını incelemiştir. Bu araştırmanın sonuçlarına göre kauçuksu polimerlerin aksine camsı polimerlerde gazların karışım halinde olmaları gazların soğurulma kapasitelerinde düşüşe neden olmuştur. Bu durum karışım halinde nüfuz eden gazların camsı polimerlerin zaten sınırlı olan soğurma yerleri için yarıştığı ve sonuç olarak gazın saf haldekine kıyasla polimerdeki çözünürlüğünün azalmasına bağlanmıştır. Bu davranışın tam tersinin kauçuksu polimerlerde görülmesinin nedeni ise nüfuz eden gazların kauçuksu polimerlerde birbirlerinden bağımsız olarak soğurulmasıdır(Koros vd. 1981).

Smith ve çalışma grubu HAB-6FDA tipi poliimid ve bu polimerin farklı sıcaklık ve sürelerde termal düzenlenmesi sonucu elde edilmiş polimerlerin gaz soğurma kapasitelerini incelemiştir. Termal düzenleme sonucu elde edilmiş olan polimerik membranların organik çözücülere karşı dayanıklılığı ve gaz soğurma kapasiteleri artmıştır. Hazırlanan polimerlerin soğurulma testleri çift basınç odalı, çift basınç göstergeli basınç düşüş ölçüm sistemiyle

yapılmıştır. Soğurma izotermi Şekil 2.13’te verilmiştir. Camsı polimerlerde ikili kipli soğurma modelinin tipik izotermi olduğu gibi her gaz tipi için izoterm eğrileri basınç eksenine içbükey olarak uzanmıştır. Bu izotermiye göre; termal düzenleme sonucu elde edilen polimerik membranların gaz soğurma miktarları herhangi bir termal işleminden geçmeden hazırlanmış olan HAB-6FDA polimer membranının gaz soğurma kapasitesinden daha yüksektir (Smith vd. 2012).

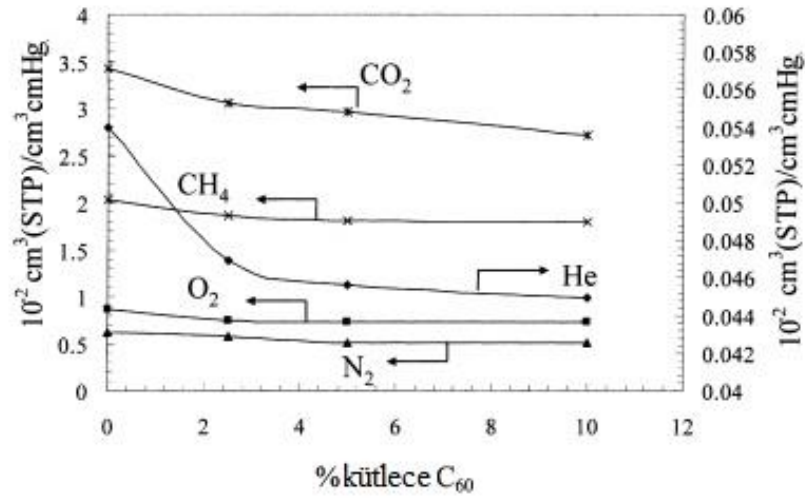


Şekil 2.13. Gaz soğurulum izotermi. Ölçüm sıcaklığı 35 °C (a) HAB-6FDA poliimid, (b) 350 °C 60 dakika termal düzenleme, (c) 400 °C 60 dakika termal düzenleme, ve (d) 450 °C 30 dakika termal düzenleme (Smith vd. 2012).

Chung ve çalışma grubu ise (Chung vd. 2003) karışık matrisli membranlarda dolgu maddesinin membranın soğurma kapasitesine etkisini incelemiştir. Çalışmada polimer olarak Matrimid 5218 dolgu malzemesi olarak C_{60} kullanılmıştır. Polimere C_{60} ’ın eklemesiyle membranın He, O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ akılarının, yayılımının ve çözünürlüğünün düştüğü gözlemlenmiştir. Sorption dataları incelendiğinde C_{60} varlığının Langmuir soğurma kapasite sabitini azalttığı görülmüştür. Polimerin dolgu maddesinin varlığında katılaşmasının buna neden olduğu düşünülmüştür. Polimer yapısındaki sertleşme C_{60} varlığında artan T_g değerleri ve özkütle ile de doğrulanmıştır (Chung vd. 2003).

C_{60} miktarına bağlı olarak değişen gaz çözünürlükleri Şekil 2.14’de gösterilmiştir. Bu grafikteki veriler kullanılarak Henry yasası sabiti ve Langmuir sabitleri hesaplanmıştır (Chung

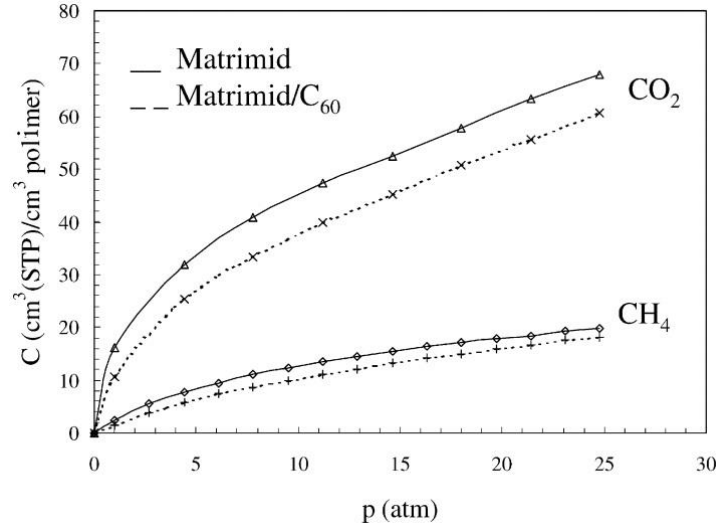
vd. 2003). C_{60} 'ın varlığı Langmuir tipi soğurma parametrelerine Henry tipi soğurma parametrelerine kıyasla daha çok etki etmiştir. C_{60} 'ın varlığı CO_2 'nin Henry soğurma sabitini %2 oranında düşürürken, CH_4 'ün Henry soğurma sabitinin % 46 oranında artmasına neden olmuştur. Langmuir kapasite sabiti (C_H) ise CO_2 için %18 oranında azalırken CH_4 için %27 oranında azalmıştır. Langmuir eğilim katsayısı b, CO_2 için %32 oranında CH_4 için %22 oranında azalmıştır. Langmuir tipi soğurulma polimerik filminin dengede olmayan boşluk hacmiyle ilişkilendirildiği için Langmuir sabitlerindeki düşüş, benzlaminle modifiye edilmiş C_{60} dolgusunun polimerin boşluk hacmini düşürdüğü yorumunu güçlendirmiştir.



Şekil 2.14. C_{60} içeriğine bağlı olarak değişen gaz çözünürlükleri(Chung vd. 2003).

Şekil 2.16Şekil 2.1'da saf Matrimidin ve %5 C_{60} içeren Matrimid'in CO_2 ve CH_4 soğurma izotermi verilmiştir. C_{60} varlığında polimerin CO_2 soğurma kapasitesi %18 azalırken CH_4 soğurma kapasitesi %14 azalmıştır.

Moore ve Koros'un bir başka çalışmasında araştırmacılar karışık matrisli membranlarda gaz soğurma mekanizmasını anlamlandırmak için inorganik dolgu malzemeleri, polimer ve bu ikisinin karışımından oluşan karışık matrisli membranın soğurma kapasitesini ölçmüşlerdir. Şekil 2.16'da basınç düşüş yöntemiyle ölçülmüş matrimid, ultem zeolite-4A ve HSSZ-13 malzemelerinin O_2 , N_2 , CH_4 , ve CO_2 soğurma kapasiteleri verilmiştir. Polimerlere ait izotermikler ikili kipli soğurma modeline uyumlu iken dolgu malzemeleri Langmuir tipi soğurma eğrisine sahiptirler. Bu izotermikler kullanılarak hesaplanan soğurma sabitleri Tablo'de verilmiştir. Dolgu malzemelerinin yüksek soğurma kapasitelerinin Langmuir soğurma sabitlerinin yüksekliğinden ileri gelmektedir (Moore ve Koros, 2007).

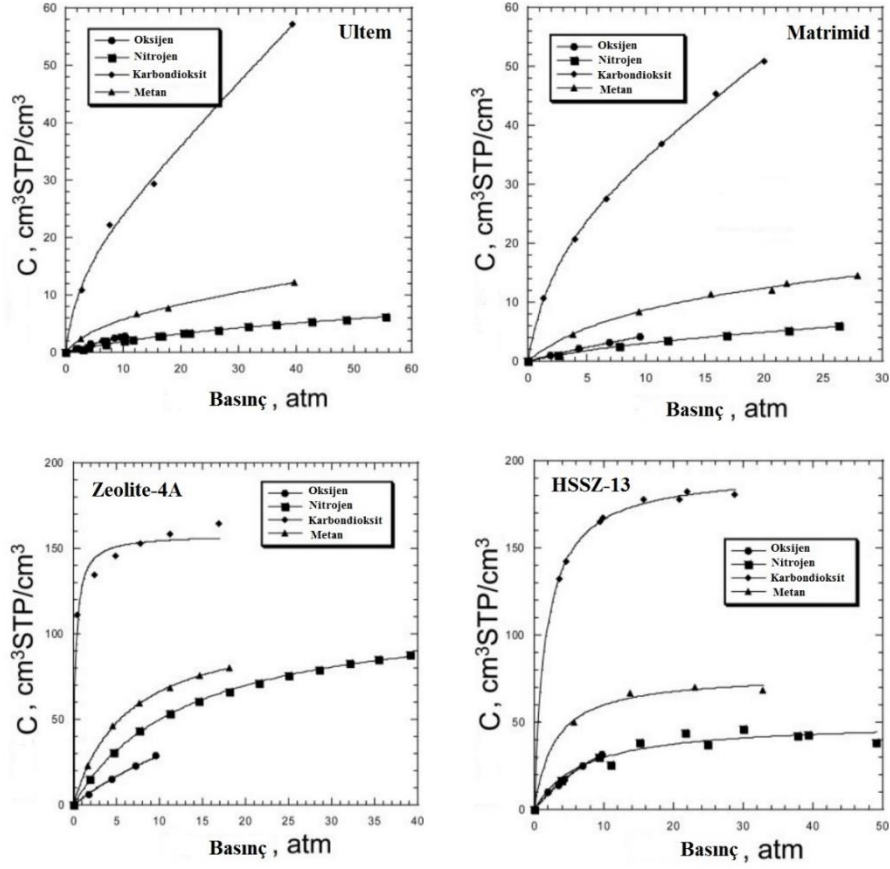


Şekil 2.15. Saf Matrimid ve Matrimid+%5 C₆₀ dolgu maddeli polimerin 23°C derecede CO₂ ve CH₄ Soğurma kapasitesi (Chung vd. 2003).

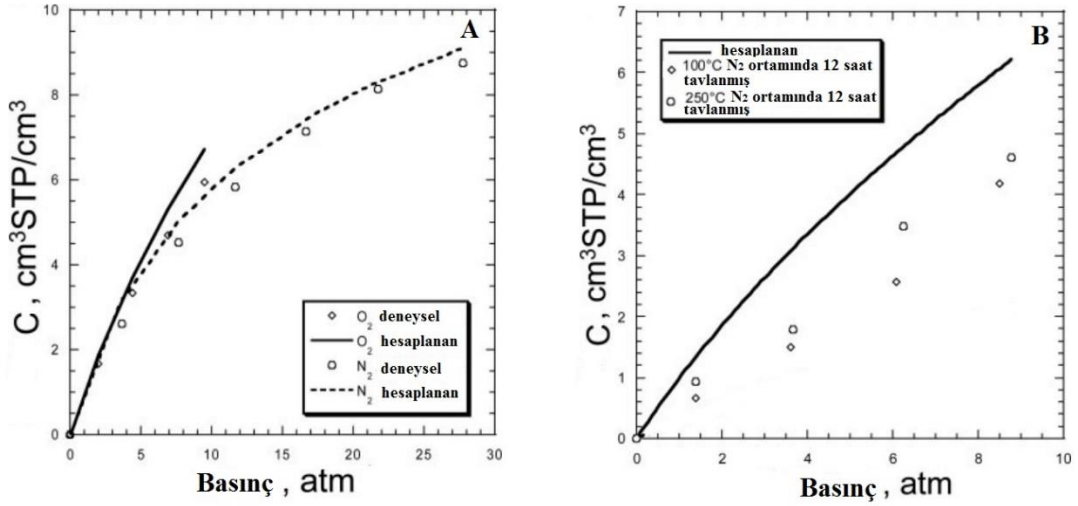
Karışık matrisli membranlarda soğurma miktarı polimerin ve katkı maddesinin soğurma miktarlarının hacimleriyle orantılı olarak toplanmasıyla basitçe tahmin edilebilir (Moore ve Koros, 2007).

$$C_{MMM} = C_{polimer} \phi_{polimer} + C_{katkı\ maddesi} \phi_{katkı\ maddesi} ; \phi \text{ hacimsel oran}$$

Şekil 2.17’de ULTEM/HSSZ-13 karışık matrisli membranının N₂ ve O₂ soğurma izotermi ile ULTEM-Zeolite-4A karışık matrisli membranının O₂ soğurma izotermi verilmiştir. Aynı grafik üzerinde hesaplamalara dayalı tahmin edilen soğurma izotermi de görülmektedir. ULTEM-HSSZ-13 karışık matrisli membranında deneysel sonuçlar ile hesaplamalara dayalı tahmini izotermi örtüşürken, ULTEM-Zeolite-4A karışık matrisli membranının O₂ soğurma eğrileri ile hesaplamalı tahminler örtüşmemektedir. Membranın tavlama sıcaklığı arttıkça deneysel soğurma izotermi ile hesaplamalara dayalı tahmini değerlere yaklaştığı görülmektedir. Bu durumun nedeninin Zeolite-4A’nın HSSZ-13 moleküler eleğine kıyasla nem, kimyasal kirletici veya kalıntı çözücülerin (residual solvent) varlığından daha çok etkilendiği ve karışık matrisli membranın içinde gerçek soğurma kapasitesini gösteremediğinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Moore ve Koros, 2007).



Şekil 2.16. O_2 , N_2 , CO_2 ve CH_4 'ün 35 °C derecede Ultem, Matrimid, Zeolite-4A, HSSZ-13 malzemeleri tarafından soğurulma izotermi (Moore ve Koros, 2007).



Şekil 2.17. A; hacimce %14.6 HSSZ-13/ULTEM karışık matrisli membreninin O_2 ve N_2 soğurma izotermi. B; hacimce %13.6 Zeolite-4A/ULTEM karışık matrisli membranının O_2 soğurma izotermi (Moore ve Koros, 2007).

Tablo 2.17. ULTEM, Matrimid polimerleri ile Zeolite-4A ve HSSZ-13 moleküler eleklerinin Langmuir ve Henry tipi soğurma katsayıları (Moore ve Koros, 2007).

Malzeme	Gaz	$k_D \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^3 \text{ atm}$	C'_H $k_D \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^3 \text{ atm}$	b 1/atm
Ultem	O ₂	0.185	2.04	0.082
	N ₂	0.050	5.20	0.034
	CO ₂	1.04	17.3	0.355
	CH ₄	0.17	5.83	0.136
Matrimid	O ₂	0.245	5.31	0.054
	N ₂	0.120	3.94	0.087
	CO ₂	1.44	25.5	0.367
	CH ₄	0.136	14.3	0.105
Zeolite-4A	O ₂	0	98.8	0.041
	N ₂	0	116	0.076
	CO ₂	0	158	4.27
	CH ₄	0	107	0.164
HSSZ-13	O ₂	0	89.4	0.056
	N ₂	0	50.5	0.144
	CO ₂	0	194	0.607
	CH ₄	0	77.6	0.340

3. İNCE FİLM ASİMETRİK PES ve PES/ZIF-8 MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

3.1. Giriş

Gaz ayırım membranların potansiyel uygulama alanlarından bir tanesi de doğal gaz ve biogaz'dan karbon dioksit ve hidrojeni ayırarak metan gazını saflaştırmaktır. Böylece karbon dioksitin taşınım borularındaki aşındırıcı etkisi azaltılır ve kalorifik değeri artırılır.

Polimerik membranlarda seçicilik ve geçirgenlik arasındaki ilişki ters orantılı olup, geçirgenlik arttıkça seçicilik düşmektedir. Membranların gaz ayırım performansını arttırmak için nano-gözenekli dolgu malzemeleri polimer içerisine eklenerek karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır (Huang vd., 2006, Cornelius vd., 2002, Mahajan vd., 2002, Suer vd., 1994, Duval vd. 1994). Bu tip membranlarda çoğunlukla aluminosilikat yapıya sahip zeolitler dolgu maddesi olarak kullanılmış, ancak inorganik zeolitler ile polimer arasındaki uyum sorunları nedeniyle zeolit kristallerinin etrafında boşluklar oluşmuş ve membranların performansı beklenen ölçüde artmamıştır. Bu sorunun giderilmesi için membran formülasyonuna uyumlaştırıcı görevi üstlenecek katkı maddeleri eklenerek üçlü bileşenli karışık matrisli membranlar üretilmiştir (Yong vd., 2001).

Son yıllarda geliştirilen metal organik çatıya (MOF) sahip nano-gözenekli kristaller membranlarda dolgu maddesi olarak kullanılmıştır (Perez vd., 2009, Tanh Jeazet vd., 2012, Zhang vd., 2012). Bu malzemelerin zeolitler gibi gözenekli yapılarının yanı sıra organik çatıları nedeniyle polimerlerle daha uyumlu olacağı ve karışık matrisli membranların daha yüksek gaz ayırım performansı göstereceği öngörülmüştür.

Endüstriyel uygulamalarda, yüksek akısı olan membranlar ile daha küçük membran alanı kullanarak istenilen ayırım işleminin yapılması hedeflenir. Bu nedenle mekanik dayanıklılığa sahip, makrogözenekli bir destek tabaka üzerinde ince seçici bir tabakadan oluşan asimetric membranların endüstride kullanım potansiyelleri yüksektir. Çözücü-olmayan madde kullanarak faz değişimi yöntemi (nonsolvent induced phase separation-NIPS) ile ince ayırıcı tabakaya sahip membranların üretimi konusunda çalışmalar vardır (Wu vd., 2011, Idris vd. 2006).

Projenin bu bölümünün amacı NIPS yöntemiyle PES ve ZIF-8'ten oluşan karışık matrisli ince film asimetric membranlar üretmek ve bu membranların biyogazdan CO₂'yi ayırma uygulamalarındaki potansiyelini incelenmesidir. PES yüksek seçiciliği ve makul gaz geçirgenlikleri nedeniyle gaz ayırım membranlarının üretilmesinde sık sık kullanılan bir polimerdir. Ancak literatürde NIPS yöntemiyle PES gaz ayırım membranlarının üretildiği sadece birkaç çalışma vardır.

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Malzemeler

Membranların üretiminde polimer olarak Solvay marka Radel A-100 polietersülfon (PES) kullanılmıştır. Kullanılan PES'in ortalama moleküler ağırlığı 53 000 g/mol; camsı geçiş sıcaklığı ise 220 °C'dir. Polimer çözücüsü olarak aprotik bir çözücü olan N,N-Dimetilformamide (Sigma-Aldrich, DMF) tercih edilmiştir. Çözücünün safsızlığı 99%'dan fazladır ve kaynama sıcaklığı yaklaşık olarak 153 °C. Çözücü-olmayan kimyasal olarak izopropil alkol (Sigma-Aldrich, GC>99.5%) ve saf su kullanılmıştır.

ZIF-8 sentezi için çinko kaynağı olarak Across marka çinko nitrat hegzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 98%), çözücü olarak metanol (MeOH, Sigma-Aldrich, 98%) ve bağlayıcı olarak 2-metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, Hmim, Sigma-Aldrich, 99%) kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı olarak para-nitro-anilin ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) (Aldrich, 99%) kullanılmıştır.

3.2.2. ZIF-8 Sentezi

Ortalama tanecik boyları 10, 20 ve 60 nm olan ZIF-8 sentezlenmiştir. Ortalama tanecik boyu 60 nm olan ZIF-8 sentezi için, 2.4 g çinko nitrat hegzahidrat ve 90.4 g metanol çözeltisi ile 5.3 g 2-metilimidazol ve 90.4 g metanol çözeltisi hızlıca karıştırılmıştır. Elde edilen sentez karışımının molar kompozisyonu $\text{Zn}^{+2}:\text{7.9Hmim}:\text{695 MeOH}$ 'dır. Bir saat oda sıcaklığında 300 rpm'de gerçekleşen kristalinizasyonun ardından 60 nm ZIF-8 kristalleri sentrifüjle reaksiyon çözeltisinden ayrılmıştır ve iki kez MeOH ile yıkanmıştır.

Ortalama boyu 20 nm olan ZIF-8'in sentezi için 60 nm boyundaki ZIF-8'in sentezinden kalan reaksiyon çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti bir gece dinlendirilmiş ve pH'ı NaOH eklenmesiyle arttırılmıştır. Sentez için kullanılan bu çözeltinin ağırlıkça oranı NaOH:290 reaksiyon çözeltisi'dir. NaOH eklendikten sonra kristalinizasyon süresi oda sıcaklığında 1 saattir. Elde edilen 20 nm ZIF-8 sentrifüjle ayrılmış ve iki kez MeOH ile yıkanmıştır.

Ortalama boyu 10 nm olan ZIF-8'in sentezi için 20 nm boyundaki ZIF-8'in sentezinden kalan reaksiyon çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti içerisine çinko nitrat hegzahidrat eklenerek modifiye edilmiştir. Çözeltideki çinko kaynağı ile reaksiyon çözeltisinin ağırlıkça oranı 1:78.2'dir. Diğer bütün işlemler 60 ve 20 nm ZIF-8 örneklerinin üretiminde olduğu gibidir.

ZIF-8 sentezi için izlenen bu yöntem proje grubumuz tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemle zararlı bir solvent olan metanolün ve reaksiyona girmemiş olan ürünlerin tekrar kullanımı sağlanırken daha küçük boyutlarda ZIF-8 kristalleri üretilebilmiştir (Keser vd., 2014).

3.2.3. Membranların Üretilmesi

Saf PES'den oluşan ince film membranlar için 2 g PES ve 10 ml (9.5 g) DMF'den oluşan homojen polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Kütlece %17.4 oranında PES/DMF çözeltisi otomatik

film aplikatörü ile cam yüzeye dökülmüştür. Döküm bıçağının açıklığı 500 μm 'dir. Daha sonra polimer çözeltisi çekilmiş cam DMF-izopropanol-su karışımından oluşan çökeltme banyosuna (500 ml) batırılarak faz değişim yöntemiyle ince film membran elde edilmiştir. Membran bir gece suda bekletilerek çözücü ve çözücü-olmayan maddenin uzaklaştırılmıştır. Membran bir gece 120 °C vakumlu fırında kurutulmuş ve 180 °C vakumlu fırında iki gece tavlansmıştır.

Membran üretiminde polimerin miktarı, polimer çözeltisinin ve çökeltme banyosunun derişimleri değiştirilerek, etkileri incelenmiştir. Çökeltme banyosunun hacmi sabit tutularak, saf IPA'nın içerisinde %2-5-7-10-25 oranlarında su eklenerek, çökeltme banyosunun su derişiminin membran performansı üzerine etkisi incelenmiştir.

Çökeltme banyosunda çözücü-olmayan kimyasalla birlikte çözücünün bulunmasının membrana etkisi incelenen bir diğer durumdur. Bu amaçla çökeltme banyosunun hacmi sabit tutularak, saf IPA'nın içerisinde %25 ve %30 oranlarında DMF eklenmiştir. DMF-su ve IPA'nın ortak etkisini görmek amacıyla %30 DMF, %10 su ve %60 IPA'dan oluşan bir çökeltme banyosu da hazırlanmıştır.

Polimer derişimi incelenen bir diğer değişkendir. Polimer derişimi %17.4'den %24'e ve %29.6'ya çıkartılarak farklı polimer derişimlerinde membranlar hazırlanmıştır. Membran çözeltisinin içerisinde çözücüyle birlikte çözücü-olmayan kimyasın bulunmasının etkisi incelenen bir diğer durumdur. Çözücünün 10 ml olan hacmi sabit tutularak bu hacmin %10'u IPA'dan ve %90'ı DMF'den oluşan bir çözücü hazırlanmış ve PES bu kimyasalın içerisinde çözünmüştür.

Karışık matrisli membran üretmek için polietersülfon–dimetilformamid (kütlece %17.4) çözeltisinin içine polimerin kütlece %5, 10 ve 20'si kadar ZIF-8 eklenmiştir. ZIF-8 kristallerinin topaklanmasına engel olmak amacıyla ZIF-8 tavlansmadan, metanol ile yıkandıktan sonra membran çözeltisinin içine katılmıştır. Diğer bütün işlemler saf polimer film membranın dökümünde olduğu gibidir.

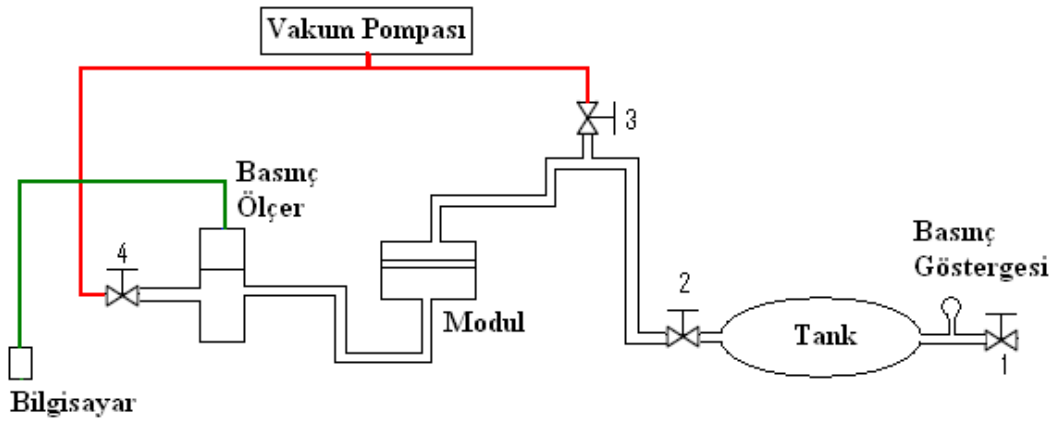
3.2.4. Film Membranların Karakterizasyonu

Membranların morfolojik özellikleri QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Kullanılan mikroskobunun çözünürlüğü 1.2 nm'dir. Membran film numuneler altın-paladyumla kaplandıktan sonra 30 kV voltaj değerinde görüntülenmiştir.

ZIF-8'in kristal faz tanımlaması X-ışını kırınım ölçeri (XRD, Philips PW 1840) kullanılarak yapılmıştır. X-ışını kaynağı olarak Ni filtreli Cu-K α lambası kullanılmıştır. Tarama hızı saniyede 0.05 derecedir. Voltaj 30 kV, akım 24 mA'dir. ZIF-8'in kristalinitesi 7.44, 10.48, 12.90, 14.87, 16.63 ve 18.24 Bragg açılarında görülen altı karakteristik tepe noktasına göre belirlenmiştir.

3.2.5. Tek Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

Hazırlanan film membranların H_2 , CO_2 ve CH_4 geçirgenlikleri Şekil 3.1’de gösterilen sistem kullanılarak yapılmıştır. Membranın besleme tarafı 3 atm’de geçirgenliği ölçülecek gaz ile doldurulmuştur, diğer tarafı ise testin başlangıcında vakum altındadır (3 Torr mutlak basınç). Deney düzeneği besleme kısmı ve süzüntü kısmı olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Besleme kısmının hacmi yaklaşık 1000 cm^3 , süzüntü kısmının hacmi ise yaklaşık olarak 11 cm^3 ’dür. Membranın yüzey alanı yaklaşık 9.6 cm^2 ’dir. Ölçümler sabit hacim, değişken basınç yöntemi ile yapılmıştır. Sabit hacimli olan süzüntü tarafındaki basınç artışı zamana karşı izlenerek membranların geçirimsizliği ve ideal seçicilikleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.1. Tek gaz geçirgenlik ölçüm sistemi akım şeması

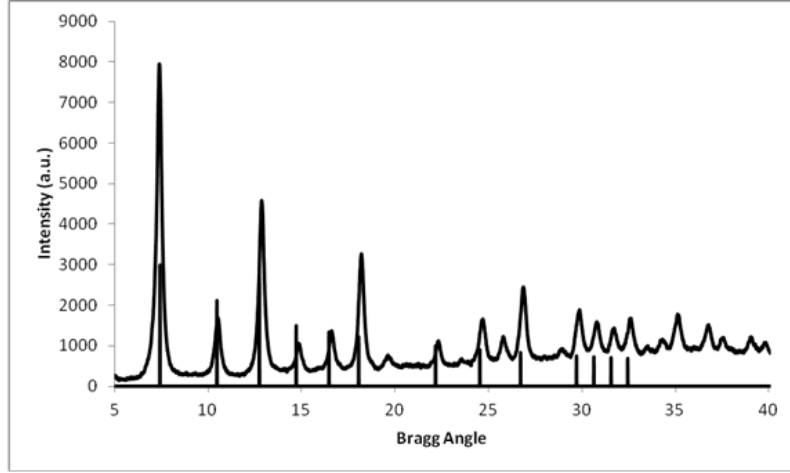
3.3. Sonuçlar ve Tartışma

3.3.1. ZIF-8 Kristallerinin Karakterizasyonu

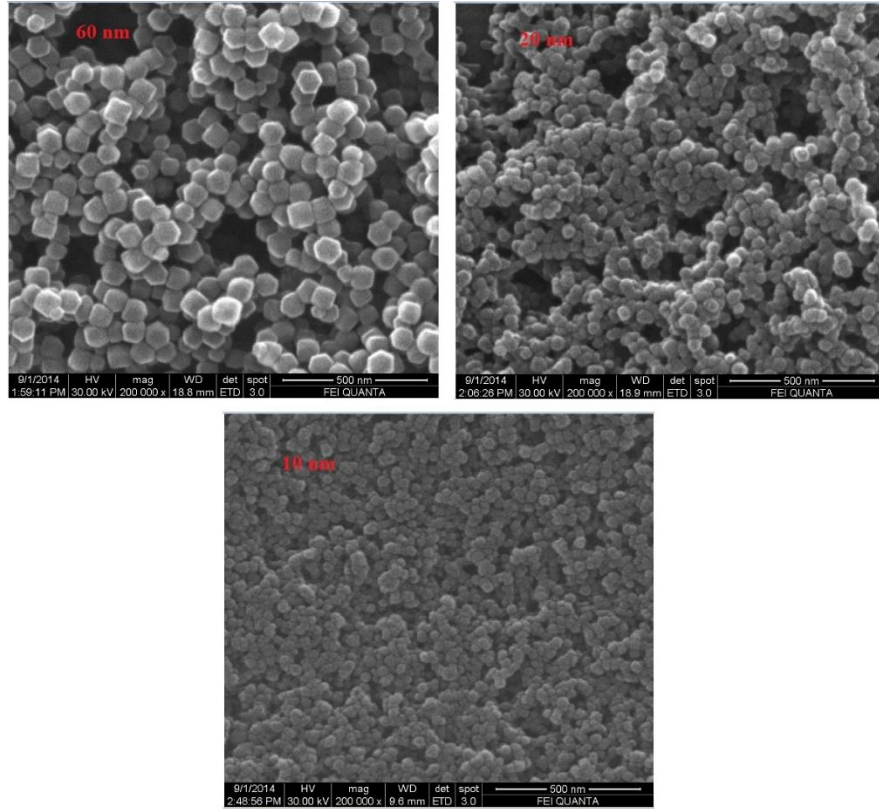
Sentezlenen ZIF-8 kristalleri MeOH ile iki kez yıkandıktan sonra $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ derecede bir gece kurutulmuşlardır. Kurutulan ZIF-8 kristalleri havanda öğütüldükten sonra $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ derecede bir gece tavlandıktan sonra X-ışını kırınım ölçer cihazı ile test edilmiştir. Şekil 3.2’de 60 nm boyutunda sentezlenen ZIF-8’in X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Üretilen malzemenin deseni, bar grafik olarak verilen referans ile karşılaştırılmış ve yüksek saflıkta ZIF-8 olduğu belirlenmiştir. Diğer boyutlarda üretilen ZIF-8 kristalleri de yüksek saflıktadır.

ZIF-8 kristallerinin morfolojileri SEM mikrografları ile belirlenmiştir (Şekil 3.3). Kompozisyonu $Zn^{+2}:7.9Hmim:695MeOH$ olan orijinal sentez çözeltisinde üretilen 60 nm boyutundaki ZIF-8 kristalleri altıgenler şeklindedir. Topaklanmanın düşük olduğu ve tek kristallerin üretildiği görülmektedir. Kristallerin membran içinde tekdüze bir şekilde dağılımını sağlamak için topaklanmanın olmaması istenen bir durumdur. Sentez sonrası elde edilen çözeltinin geri kazanımı ile daha küçük boyutlarda ZIF-8 kristalleri üretilmiştir. Geri dönüşüm yöntemiyle üretilen 10 nm ve 20 nm boyutundaki ZIF-8 kristalleri daha küreseldir. Malzemenin

boyutu küçüldükçe kümelenmeye olan yatkınlığıda artmaktadır. Bu nedenle 10 ve 20 nm boyutundaki ZIF-8 kristallerimize ait olan mikrograflarımızda görülen yer yer kümelenmeler beklenen bir durumdur. Ayrıca SEM analizi için örneklerin kurutulması topaklanmanın önemli nedenlerinden birisidir. Bu nedenle membran sentezi sırasında kristallerin kurutulmadan kullanılması da denenmiştir.



Şekil 3.2. 60 nm boyutunda sentezlenen ZIF-8 kristallerinin X-ışını kırınım desenleri. Sentez koşulları oda sıcaklığı, 1 saat.

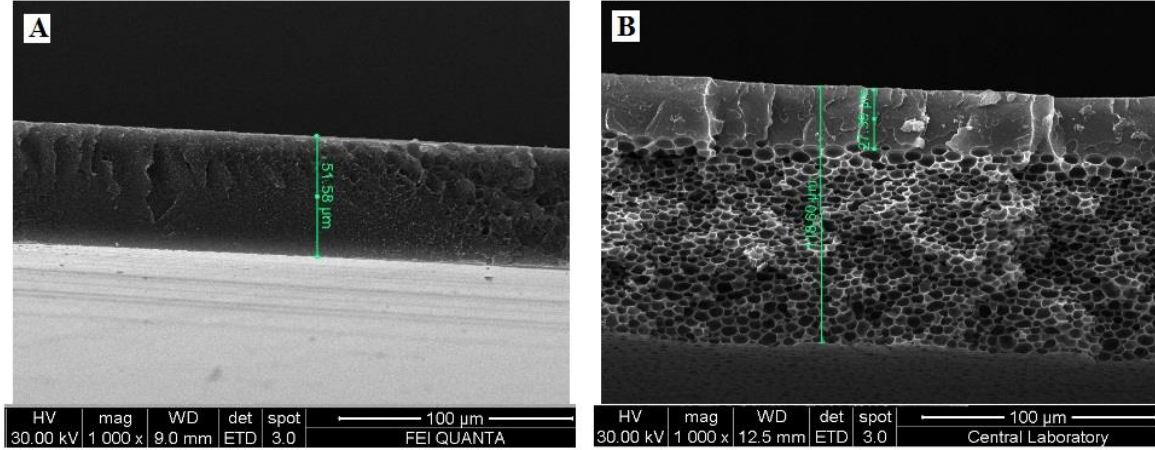


Şekil 3.3. ZIF-8 kristallerinin SEM mikrografları

3.3.2. Membranların Morfolojik Özellikleri

Üretilen membranların morfolojisinin membranın üretim yönteminden, polimer ve dolgu malzemesi miktarından, NIPS yöntemi ile üretiliyor ise çöktürme banyosunun derişiminden etkilendiğı tespit edilmiştir. Membranların morfolojik yapıları SEM mikrografları ile incelenmiştir.

Şekil 3.4'de çözücü uçurma yöntemiyle üretilen bir membran ile NIPS yöntemiyle üretilen bir membranın SEM mikrografları karşılaştırılmıştır. Her iki membranda %17.4 oranında PES-DMF çözeltisinden hazırlanmıştır. Şekil 3.4.A çözücü uçurma yöntemiyle üretilen PES membrana aittir. Şekil 3.4.B ise NIPS yöntemiyle saf IPA'dan oluşan çöktürme banyosunda üretilen PES membrana aittir. Çözücü uçurma yöntemiyle elde edilen membran gözeneksiz tek bir tabakadan oluşmaktadır ve kalınlığı yaklaşık 50 mikrondur. NIPS yöntemiyle üretilen membran ise gözeneksiz bir kabuk tabaka ve gözenekli bir destek tabakadan oluşmaktadır. Gözeneksiz destek tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak 30 mikron iken destek tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak 90 mikrondur. Polimer derişimi ve döküm kalınlığı değiştirilmeden sadece üretim yöntemi değiştirilerek gaz akısını belirleyen en önemli faktörlerden biri olan gözeneksiz kabuk tabaka kalınlığı azaltılmıştır.



Şekil 3.4. (A) çözücü uçurma yöntemiyle üretilen PES film membranının kesit alanının SEM mikrografı, (B) NIPS yöntemiyle üretilen PES film membranının kesit alanının SEM mikrografı.

NIPS yöntemiyle çözücü uçurma yöntemine kıyasla daha ince kabuk tabakaya sahip bir membran elde edilmiştir. Membran kalınlığını etkileyen en önemli faktör polimerin çözücüsü ile çözücüsü olmayan kimyasalın etkileşimidir. Hansen çözünürlük parametreleri kullanılarak hesaplanan bu etkileşimi (Solvent-nonsolvent interaction) bulmak için

$$\Delta\delta = ((\delta_{d,s} - \delta_{d,ns})^2 + (\delta_{h,s} - \delta_{h,ns})^2 + (\delta_{p,s} - \delta_{p,ns})^2)^{0.5}$$

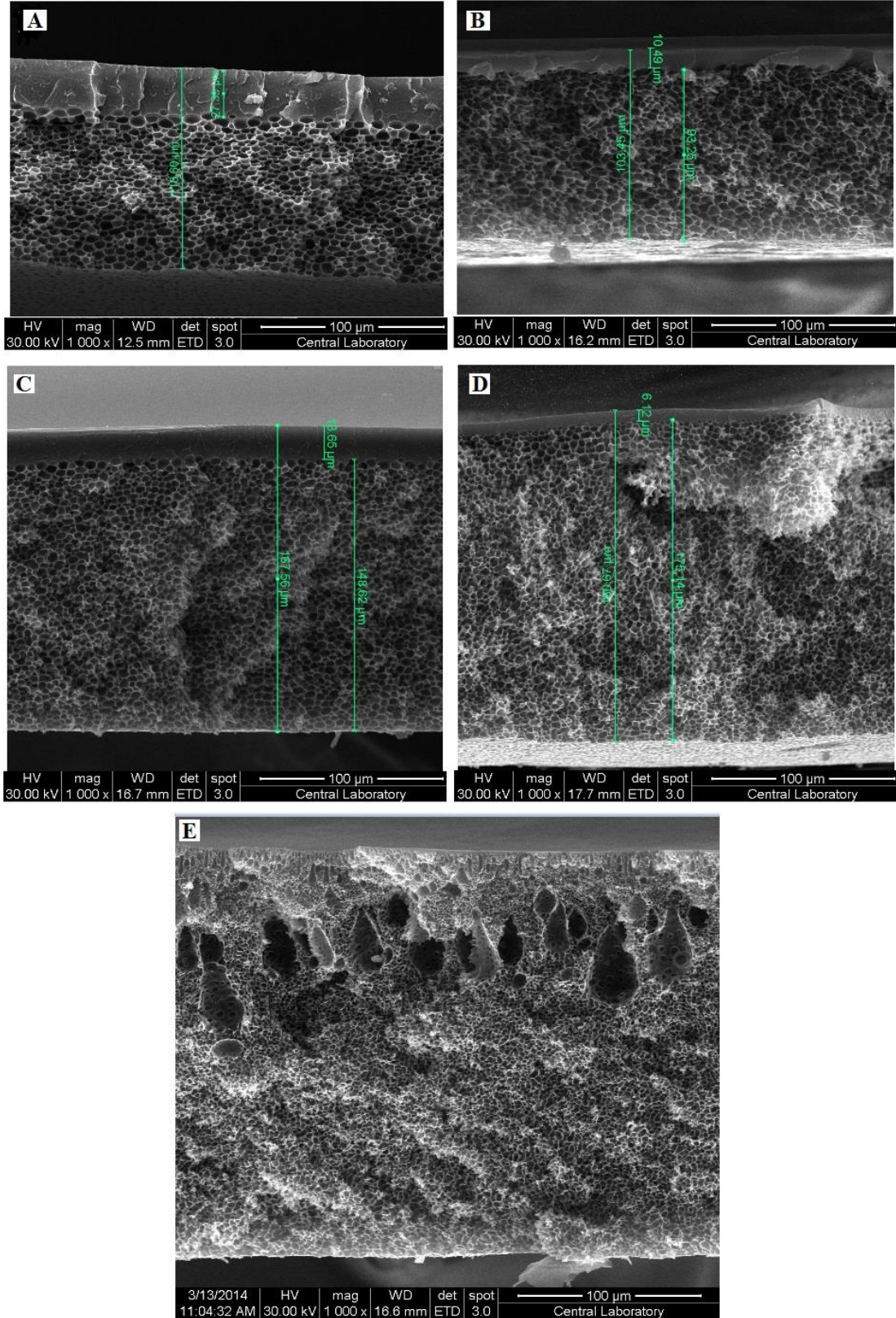
formülü kullanılır. Bu etkileşim ne kadar büyükse iki kimyasal birbiriyle o kadar iyi karışır. Böylece membranda gözeneksiz kabuk tabaka incelir, destek tabakanın gözeneklerinin boyutu büyür. Tablo 3.1’de Hansen çözünürlük parametrelerine göre hesaplanmış DMF’in farklı non-solventlerle etkileşimi verilmiştir. DMF ile en yüksek etkileşime sahip olan su en az etkileşime sahip olan IPA’dır. Grubumuzda ultrafiltrasyon membranları üretmek için yapılan bir çalışmada kütlece %17.4 PES-DMF çözeltisi IPA yerine su kullanılarak çökeltildiğinde gözenekli ultrafiltrasyon membranı üretilmektedir. Membranın gözeneksiz kabuk tabaka kalınlığını inceltmek amacıyla IPA ile su belli oranlarda karıştırılmış ve bu değişikliğin membran morfolojisine etkisi incelenmiştir.

Tablo 3.1. DMF ve PES’in çözücüsü olmayan kimyasalların Hansen çözünürlük parametreleri ve birbirleriyle etkileşimleri.

Kimyasal	$\delta_d(\text{MPa}^{0.5})$	$\delta_h(\text{MPa}^{0.5})$	$\delta_p(\text{MPa}^{0.5})$	$\Delta\delta(\text{MPa}^{0.5})$
DMF	17.4	13.7	11.2	-
IPA	15.8	6.1	16.4	9.4
MeOH	15.1	12.2	22.2	11.3
EtOH	15.8	8.8	19.4	9.7
Su	15.5	16.0	42.3	31.2

Şekil 3.5’de %17.4 PES-DMF çözeltisinin farklı su-IPA derişimlerindeki çökeltme banyolarında hazırlanmış membranların kesit alanlarının SEM mikrografları görölmektedir. Su miktarı arttıkça kabuk tabaka kalınlığı azalmıştır. Su miktarının %25 olduğu çökeltme banyosunda hazırlanan membran (Şekil 3.5.E) incelendiğinde membranın sadece gözenekli bir tabakadan oluştuğu, gözeneksiz kabuk tabakanın ise neredeyse kaybolduğu görölmüştür.

Tablo 3.2’de farklı su derişimlerinde hazırlanan membranların destek tabaka kalınlığı, gözeneksiz kabuk tabaka kalınlığı ve gözenek boyutu verilmiştir. Bu değerler birçok SEM mikrografının incelenmesi ve ölçülen uzunlukların ortalamasının alınmasıyla elde edilmiştir. Çöktürme banyosunun su yüzdesinin artması kabuk tabakayı inceltirken, gözenekli destek tabaka kalınlığının artmasını sağlamıştır. Destek tabakada bulunan gözeneklerin boyutlarının büyüklüğünde önemli bir değişiklik görölmemiştir. Ancak Şekil 3.5.E’de göröldüğü gibi, su miktarının %25’i bulunduğu durumda, yer yer birkaç gözenek birleşerek diğer gözeneklere nazaran daha büyük boşluklar oluşturmuşlardır.



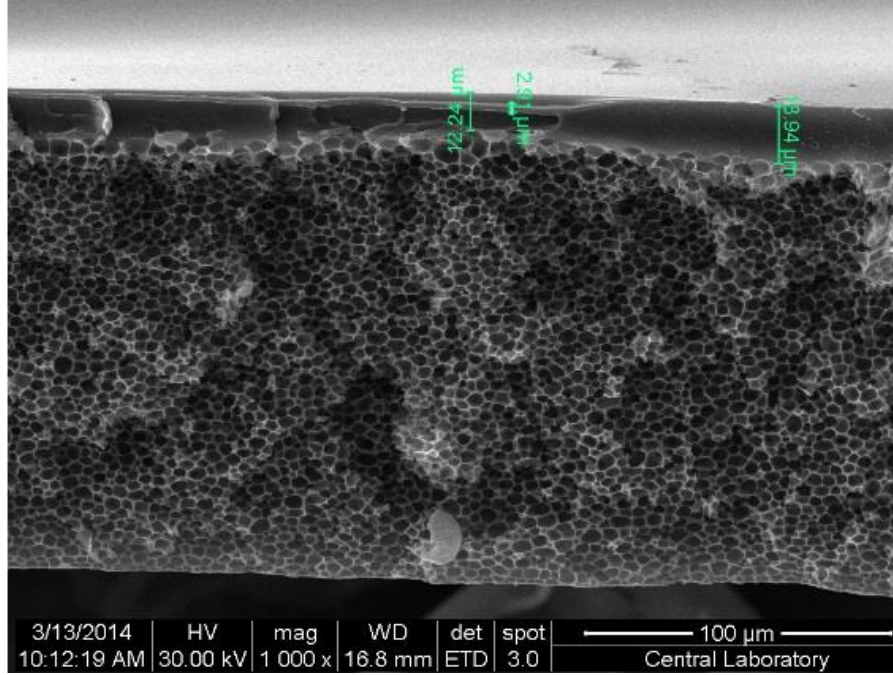
Şekil 3.5. Çökeltme banyosu (A) saf IPA, (B) %2 su-%98 IPA, (C) %5 su- %95 IPA, (D) %10 su- %90 IPA, (E) %25 su-%75 IPA içeren %17.4 PES-DMF çözletisinden hazırlanmış membranların kesit alanlarının SEM mikrografları.

Tablo 3.2. Saf PES asimetrik membranın çökeltme banyosundaki su miktarına bağlı olarak değişen kabuk tabaka, destek tabaka kalınlıkları ve gözenek yapıları.

Çökeltme banyosunun derişimi	Kabuk tabaka kalınlığı (μm)	Destek Tabaka Kalınlığı (μm)	Gözenek boyutu (μm)
saf İPA	25-30	85-90	
%2 su -%98 İPA	18-20	95-110	
%5 su -%95 İPA	15-18	150-170	2-6
%10 su -%90 İPA	5-10	175-190	
%25 su- %75 İPA	0,3-0,4	200-230	

Su kullanılarak hazırlanan membranları daha yakından inceleyebilmek için Şekil 3.6'da %2 su-%98 İPA içeren banyoda hazırlanan bir membranın SEM mikrografı verilmiştir. Bu mikrografda özellikle dikkat çekilmek istenen nokta membranın gözeneksiz kabuk tabakasının tekdüze bir kalınlıkta olmadığıdır. Membranın bir yerinde kabuk tabaka kalınlığı yaklaşık 20 μm iken, başka bir noktada kabuk tabaka kalınlığı yaklaşık 10 μm 'ye düşmüştür. Çözücü uçurma ya da NIPS yöntemleriyle üretilen polimerik membranların kalınlığın membran boyunca farklılık göstermesi çok sık karşılaşılan bir durumdur. NIPS yöntemiyle üretilen membranlarda kabuk tabakasının kalınlığında olabilecek farklılıklar, membranın bazı bölgelerinde iğne deliklerinin oluşmasına neden olabilir. Bu çalışmada da içinde su bulunan çökeltme banyolarından üretilen membranlarda, su olmadan üretilenlere göre membran kalınlığı biraz daha fazla değişim göstermektedir.

Polimer çözeltisindeki PES derişiminin membran morfolojisine etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla %17.4 PES-DMF derişimi önce %24.0'e daha sonra %29.6'ya çıkarılmıştır. Şekil 3.7'de üç farklı PES-DMF derişiminden ve %10 su-%90 İPA'dan oluşan çökeltme banyosunda hazırlanmış membranların SEM mikroagrafları verilmiştir. Tablo 3.3'de ise SEM mikroagrafları incelenilerek hesaplanan membran kalınlıkları verilmiştir. Gözenek boyutlarında ve şeklinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Gözeneksiz kabuk tabaka kalınlığı da 5 ile 10 μm arasındadır ve PES derişiminden etkilenmemiştir. Ancak destek tabakanın kalınlığında dikkate değer bir artış görülmüştür. %17.4 PES derişiminde yaklaşık 175-180 μm değerleri arasında bulunan destek tabaka kalınlığı 220 μm kadar çıkmıştır. Ancak %24.0 ile %29.6 PES derişimleri karşılaştırıldığında gözenek yapısı, tabaka kalınlığı ve destek tabaka kalınlıklarında kayda değer bir değişiklik görülememiştir.

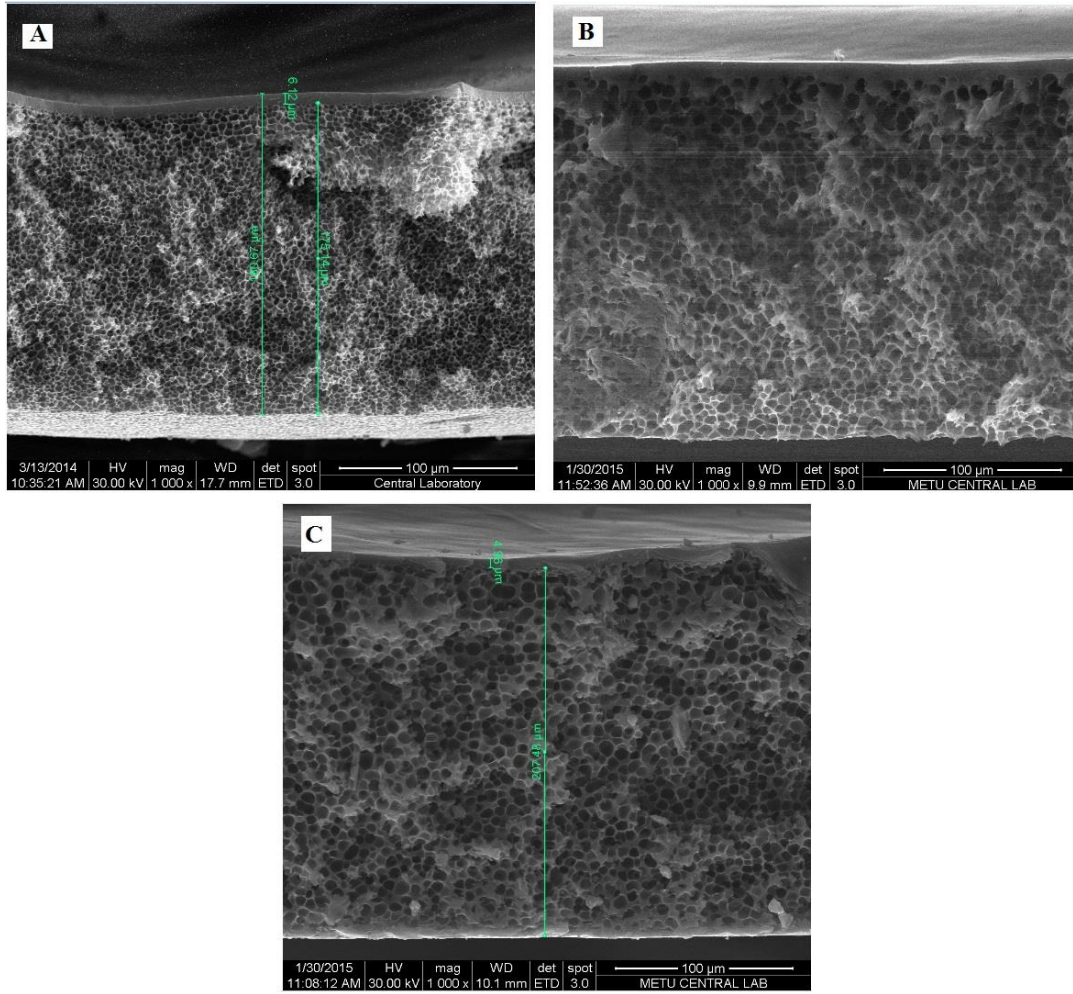


Şekil 3.6. Çökeltme banyosu %2 su-%98 IPA içeren , %17.4 PES-DMF çözeltisinden hazırlanmış membranların kesit alanlarının SEM mikrografları.

Tablo 3.3. %10su-%90 IPA banyosunda hazırlanmış asimetrik PES membranların, çözeltideki PES-DMF derişimine bağılı olarak değışen kabuk tabaka, destek tabaka kalınlıkları ve gözenek yapıları.

Polimer çözeltisindeki PES derişimi	Kabuk tabaka kalınlığı (µm)	Destek Tabaka Kalınlığı (µm)	Gözenek boyutu (µm)
%17.4	5-10	175-190	2-6
%24	5-10	200-220	
%29.6	5-10	200-220	

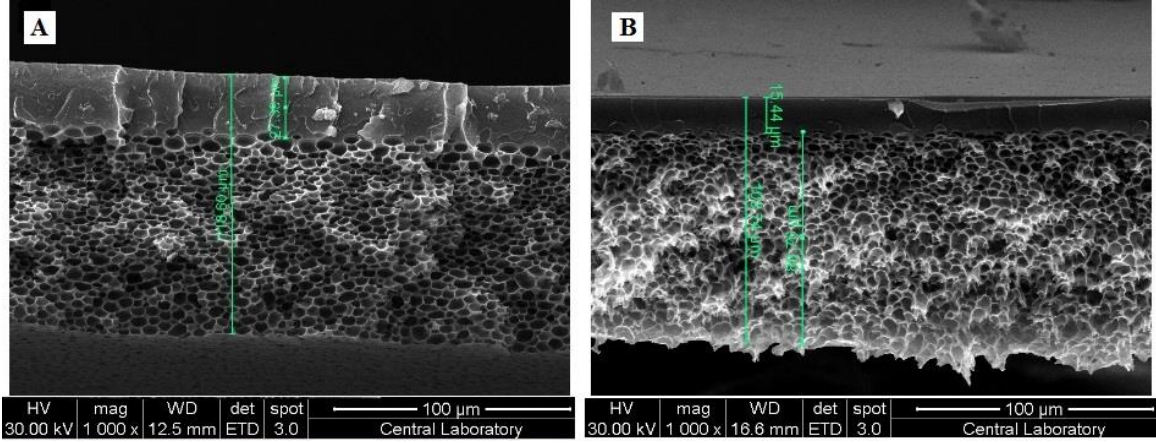
Şekil 3.8’de DMF ve IPA’dan oluşan çökeltme banyosunda hazırlanmış membran ile saf IPA banyosunda hazırlanmış bir membranın SEM mikrografları karşılaştırılmıştır. Her iki membranda %17.4 PES-DMF çözeltisinden hazırlanmıştır. Tablo 3.4’de SEM mikrograflarından ölçülmüş membran kalınlık değerleri verilmiştir. Çökeltme banyosunda çözücü-olmayan maddenin yanında çözücünde bulunması membranın gözeneksiz kabuk tabakasının incelmesini sağlamıştır ancak destek tabakanın kalınlığına gözle görülür bir etkide bulunmamıştır. Destek tabakayı oluşturan gözeneklerin boyutunda ise küçülme gözlenmiştir.



Şekil 3.7. (A)%17.4 PES-DMF çözeltisinden hazırlanmış, (B) %24 PES-DMF çözeltisinden hazırlanmış, (C) %29.6 PES-DMF çözeltisinden hazırlanmış film membranların kesit alanlarının SEM mikrografları. Membranların çökeltme banyoları %10su-%90 IPA'dan oluşmaktadır.

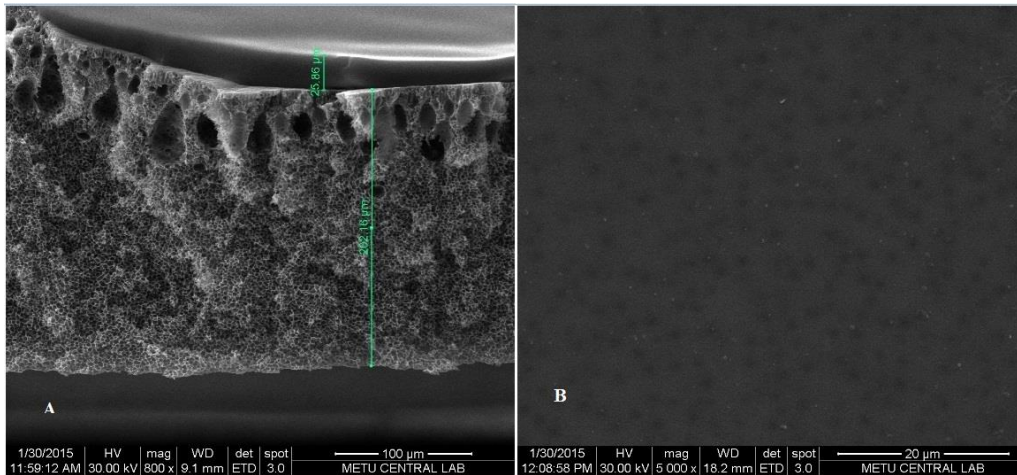
Tablo 3.4. %17.4 PES-DMF çözeltisinden hazırlanmış PES asimetrik membranlarının çökeltme banyosundaki DMF miktarına bağlı olarak değişen kabuk tabaka, destek tabaka kalınlıkları ve gözenek yapıları.

Çökeltme banyosunun derişimi	Kabuk tabaka kalınlığı (µm)	Destek tabaka kalınlığı (µm)	Gözenek boyutu (µm)
saf İPA	25-30	85-90	2-6
%25DMF -%75 İPA	10-15	85-90	2-4



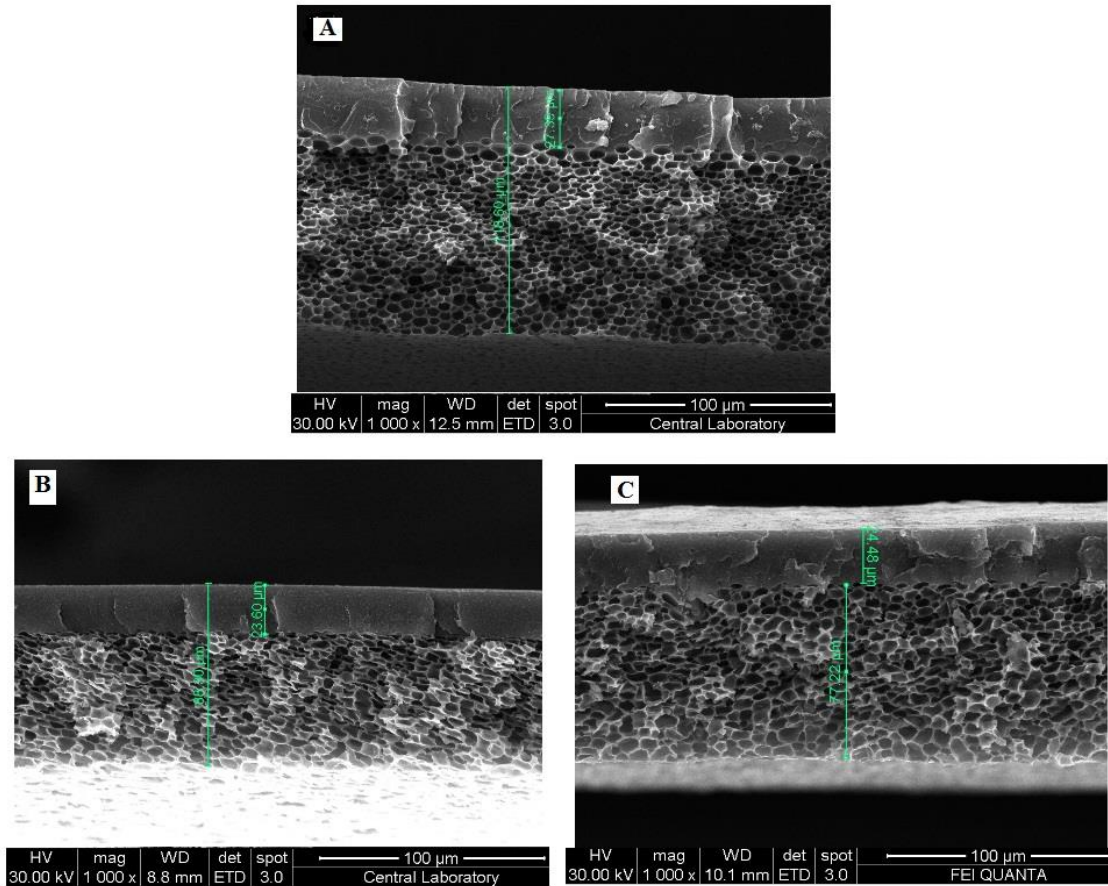
Şekil 3.8. (A) saf IPA çöktürme banyosunda hazırlanmış film membranın SEM mikrografı, (B) %25DMF-%75 IPA'dan oluşan çöktürme banyosunda hazırlanmış film membranın SEM mikrografı. Polimer çözeltisinin kütlece oranı %17.4 PES-DMF'dir.

Asimetrik membranların kabuk tabaka kalınlığı incelidikçe bu tabakayı hasarsız olarak üretmek zorlaşmaktadır. Bu nedenle membranların akısı çok yüksek bir polimer olan PDMS ile kaplanarak onarılması literatürde yaygın olarak uygun bir yöntemdir. Bu projede de %25 su-%75 IPA banyosunda %17.4 PES-DMF çözeltisinden hazırlanan ve gözeneksiz seçici tabakası olmayan bir membran PDMS ile kaplanmıştır. Şekil 3.9'de PDMS kaplanmış membranın SEM mikrographları görülmektedir. Makro gözeneklere sahip membranın üzerinde görülen ve yaklaşık 25-30 mikron kalınlığındaki gözeneksiz kabuk tabaka PDMS'e aittir.



Şekil 3.9. %17.4 PES-DMF membrane çözeltisinden hazırlanmış ve %25 su-%75 IPA banyosunda sönümlendirilmiş membranın PDMS ile kaplandıktan sonraki A:Kesit, B:Yüzey SEM mikrographları.

Proje kapsamında, karışık matrisli asimetrik film membranlar %17.4 PES-DMF çözeltisinin içerisine polimerin kütlege %5-10 ve 20'si oranlarında ZIF-8 eklenerek üretilmiştir. ZIF-8'ler kurutularak (tavlanarak) ve kurutulmadan (tavlanmadan) olmak üzere iki farklı biçimde membran çözeltisine eklenmiş ve bu durumun membrana etkisi incelenmiştir. Şekil 3.10.A'da saf PES membran, Şekil 3.10.B'de polimerin kütlege %5'i oranında kurutulmamış ZIF-8 içeren karışık matrisli membran ve Şekil 3.10.C'de polimerin kütlege %5'i oranında kurutulmuş ZIF-8 içeren karışık matrisli membranın SEM mikrografları verilmiştir. Tablo 3.5 ise bu tip membranların SEM mikrograflarına göre belirlenmiş morfolojik özellikleri özetlenmiştir. Bu sonuçlara göre ZIF-8 eklenmesi, kurutulmuş yada kurutulmamış halde, gözeneksiz kabuk tabaka kalınlığını 30-25 aralığından 22-28 μm aralığına düşürürken destek tabaka kalınlığını 85-90 μm aralığından 65-85 μm aralığına düşürmüştür. Ayrıca destek tabakadaki gözeneklerin boyutları büyümüştür. PES membranda 2-6 μm değerleri arasında olan gözenek boyutu 4-12 μm değerleri arasına yükselmiştir. PES membranlarda küre şeklinde olan gözenekler, ZIF-8 eklenmesiyle elips formunu almıştır. Sözü edilen bu değişiklikler tavlanmamış ZIF-8 içeren karışık matrisli film membranlarda tavlanmış ZIF-8 içerenlere kıyasla daha belirgindir.

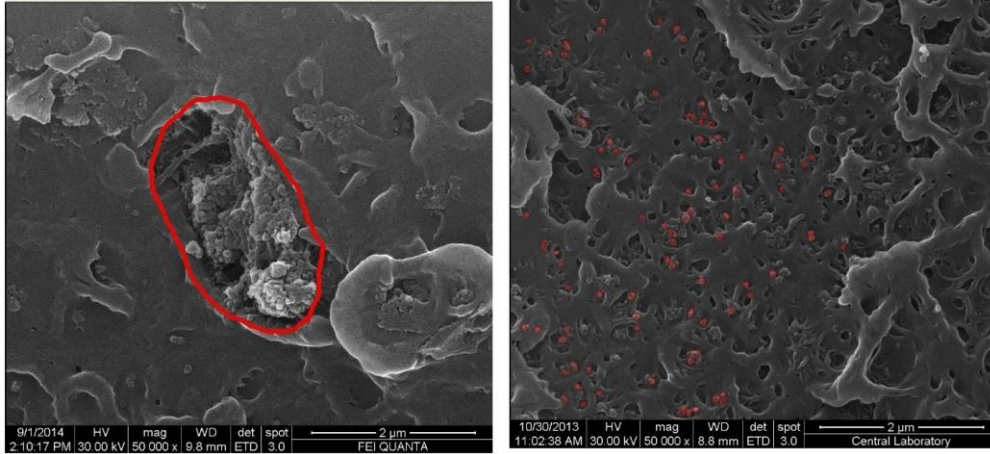


Şekil 3.10. (A) PES membran, (B) PES'in %5'i oranında kurutulmamış ZIF-8 içeren karışık matrisli membran, (C) PES'in %5'i oranında kurutulmuş ZIF-8 içeren karışık matrisli membranın SEM mikrografları. Membranların çöktürme banyoları saf IPA'dan oluşmaktadır.

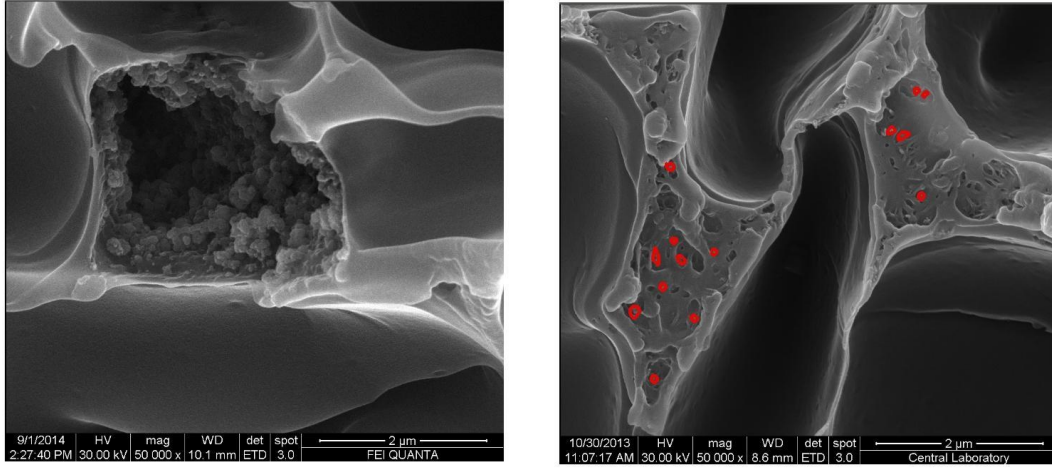
Tablo 3.5. Membrandaki ZIF-8 miktarına bağlı olarak değişen kabuk tabaka, destek tabaka kalınlıkları ve gözenek yapıları.

Membranın içeriği	Kabuk tabaka kalınlığı (μm)	Destek Tabaka Kalınlığı (μm)	Gözenek boyutu (μm)
PES	25-30	85-90	2-6
PES + %5 kurutulmamış ZIF-8	22-28	65-85	4-12
PES + %5 kurutulmuş ZIF-8	25-28	65-90	4-12

ZIF-8 parçalarının membran içerisindeki dağılımının incelenmesi için membranların kabuk ve destek tabakalarına daha çok odaklanarak SEM çekilmiştir. Şekil 3.11’de karışık matrisli membranların gözeneksiz seçici kabuk tabakalarına ait SEM mikrografları verilmiştir. Görüntülerden sol taraftaki tavllanmış ZIF-8 içeren membrana, sağdaki ise tavlانmamış ZIF-8 içeren membrana aittir. Tahmin edildiği gibi tavllanmış ZIF-8 kümelenmiş, tavlانmamış ZIF-8 ise homojen bir şekilde dağılmıştır. Benzer durum membranların destek tabakasında da görülmüştür (Şekil 3.12). Tavllanmış ZIF-8 kristalleri destek tabakanın gözeneklerinde kümelenirken, tavlانmamış ZIF-8’in polimer fazın içerisinde tutulduğu görülmüştür. Dikkat çeken bir diğer özellik ise ZIF-8 miktarının gözeneksiz kabuk tabakada destek tabakaya kıyasla daha fazla olduğudur. Bu durum ZIF-8 kristallerinin destek tabakanın gözeneklerinden çökeltme banyosuna akmasıyla açıklanır.

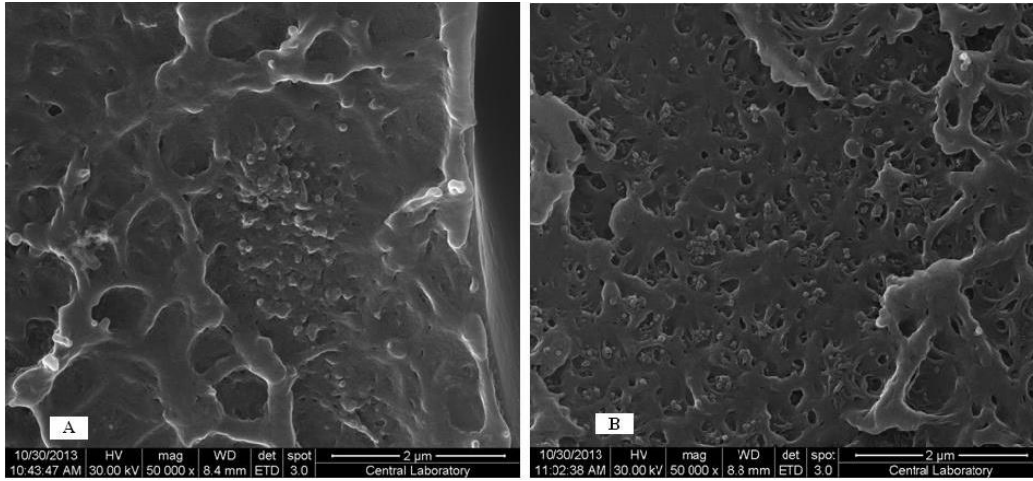


Şekil 3.11. Karışık matrisli membranın gözeneksiz seçici tabakasının SEM görüntüsü tavllanmış ZIF-8 içeren(solda), tavlانmamış ZIF-8 içeren (sağda).



Şekil 3.12. Karışık matrisli membranın destek tabakasının SEM görüntüsü tavllanmış ZIF-8 içeren(solda), tavlansmamış ZIF-8 içeren (sağda).

ZIF-8 kristalleri tavlansarak aktifleştirilemediği için yıkanarak aktifleştirilmeye çalışılmıştır. Şekil 3.13.A da görülen karışık matrisli membrana DMF ile yıkanmış ZIF-8 kristali eklenmiştir. Şekil 3.13.B de ise methanolle yıkanan ZIF-8 i içeren karışık matrisli membran görülmektedir. SEM sonuçlarına göre ZIF-8 kristalini membran çözeltisine katmadan önce methanolle yıkanmanın çok daha homojen bir dağılım sağladığı söylenebilir.



Şekil 3.13. (A) DMF ile yıkanmış ZIF-8 içeren karışık matrisli membranın kabuk tabak görüntüsü; (B) methanol ile yıkanmış ZIF-8 içeren karışık matrisli membranın kabuk tabaka görüntüsü.

3.3.3. Membranlardan Tek Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

Tablo 3.6-3.8’de membranların gaz test sonuçları verilmiştir. Tablolarda aynı üretim parametrelerinde üretilmiş membranların gaz test sonuçlarının ortalaması verilmiştir. Bir membranın gaz geçirgen performansı gözeneksiz kabuk tabakanın özelliklerine ve kalınlığına

bağlıdır. Tablo 3.6'da iki farklı yöntemle %17.4'lük PES'den üretilmiş membranların gaz test sonuçları verilmiştir. NIPS yöntemiyle üretilen membranın geçirimsilik değeri çözücü uçurma yöntemiyle elde edilen membranın akı değerinin 2 katından fazladır ve bu durum her üç gaz için de geçerlidir. Seçicilik değerleri incelendiğinde ise önemli bir fark görülmemektedir.

Tablo 3.6. PES film membran performansının üretim yöntemine bağlı olarak değişimi.

Membranların Üretim yöntemi	Geçirimsilik (GPU)				Seçicilik	
	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
Çözücü uçurma	0.17	0.07	0.0016	2.4	106.3	43.8
Faz değişim (NIPS)	0.37	0.16	0.0045	2.2	82.5	36.8

Tablo 3.7'de %17.4 PES-DMF çözeltisinin saf IPA banyosunda çöktürülmesiyle elde edilen membranların test sonuçları verilmiştir. Membran kodlarında bulunan PP1, PP2 kısaltmaları (pure PES) saf polimerden yapıldıklarını ifade ederken p1, p2 şeklindeki kısaltmalar membranın birinci parçası ya da membranın ikinci parçası olduğunu göstermektedir. Üretilen 13 membrandan 9'unun istenilen performansı gösterdiği sadece 4 tanesinin seçicilikleri düşüktür. Bu membranlar ortalamaya katılmamıştır. Diğer 9 membranın ise geçirimsilik ve seçicilik değerlerinin birbirlerine çok yakın olması tekrarlanabilirliğin yüksek olduğunu göstermektedir.

Geçirimsilik değerlerindeki artış seçici gözeneksiz tabakanın incelmeye bağlıdır. SEM mikrografları çökeltme banyosundaki su miktarının membranın seçici gözeneksiz kabuk tabakasını incelttiğini göstermiştir. Tablo 3.8'de %17.4 PES-DMF çözeltisinden farklı su-IPA derişimindeki çökeltme banyolarında hazırlanmış film membranların gaz test sonuçları verilmiştir. Çökeltme banyosunun içerisine %2 ve %5 oranlarında su eklenmesi gazların geçirimsilik ve seçicilik değerlerinde önemli bir değişiklik sağlamamıştır. %5 su varlığında CO₂ geçirimsiliği 0.16 GPU'dan 0.18 GPU'ya çıkarken metan akısı 0.0045'den 0.0050 GPU'ya çıkmıştır. CO₂/CH₄ seçiciliği ise 36.8'den 36.4'e düşmüştür. Değerler incelendiğinde geçirimsilikteki artış %10'u seçicilikteki düşüş ise %1'i geçmemektedir. Su miktarı %7 olduğunda H₂ ve CO₂ akısı 1.5 kat artarken CH₄ akısı 2.5 kat artmıştır. Bu durum H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ seçiciliklerinin sırasıyla 82.5'den 56.3 ve 36.8'den 22.8'e düşmesine neden olmuştur. %10 su- %90 IPA banyosunda hazırlanan membranlar saf IPA banyosunda hazırlanan membranlarla karşılaştırıldığında CO₂ geçirimsiliğinin 2.7 kat (0.16'den 0.44 GPU'ya) CH₄ geçirimsiliğinin 6.7 kat (0.0045'den 0.0302 GPU'ya) arttığı CO₂/CH₄ seçiciliğinin ise 36.4'den 14.6'ye düştüğü görülmüştür.

Tablo 3.7. Çökeltme banyosu saf IPA'dan oluşan PES film membranların gaz test sonuçları.

Membranların Kodu	Geçirimsizlik (GPU)			Seçicilik		
	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
BTA-PP1-p1	0.41	0.18	0.0050	2.3	82.4	35.6
BTA-PP1-p2	0.44	0.20	0.0053	2.2	82.5	36.8
BTA-PP1-p3	0.42	0.19	0.0049	2.2	85.7	38.8
BTA-PP2-p1	0.41	0.18	0.0064	2.3	63.7	27.6
BTA-PP2-p2	0.37	0.16	0.0093	2.3	39.6	17.5
BTA-PP3-p1	0.39	0.17	0.0052	2.3	74.0	32.0
BTA-PP4-p1	0.33	0.14	0.0188	2.4	7.5	17.7
BTA-PP5-p1	0.50	0.19	0.0545	2.6	9.1	3.6
BTA-PP5-p2	0.34	0.16	0.0043	2.2	79.5	36.1
BTA-PP6-p1	0.33	0.15	0.0036	2.3	91.9	40.7
BTA-PP6-p2	0.27	0.12	0.0027	2.1	95.9	44.9
BTA-PP9-p1	0.32	0.13	0.0100	2.4	31.8	13.3
BTA-PP9-p2	0.29	0.13	0.0033	2.2	87.2	39.1
Ortalama değer	0.37±0.06	0.16±0.03	0.0045±0.001	2.2±0.08	82.5±9.6	36.8±5.0

Tablo 3.8. Çökeltme banyosunun su derişimine bağı olarak değışen geçirimsizlik ve seçicilik değıerleri.

Su derişimi	Geçirimsizlik (GPU)			Seçicilik		
	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
0	0.37±0.06	0.16±0.03	0.0045±0.001	2.2±0.08	82.5±9.6	36.8±5.0
%2	0.41	0.18	0.0042	2.4	100.1	42.5
%5	0.43±0.02	0.18±0.01	0.0050±0.0007	2.4±0.07	87.9±8.1	36.4±3.8
%7	0.57	0.23	0.0102	2.5	56.3	22.8
%10	1.06±0.02	0.44±0.01	0.0302±0.008	2.4±0	35.1±10.5	14.6±4.4

Suyun varlığı membranın geçirimsizlik ve seçicilik değıerinin yanı sıra tekrar üretilebilirliğine de etki etmiştir. %10 su içeren banyoda hazırlanan 9 membrandan sadece 3'ü istenilen seçicilik değıerini vermiştir. Su membranın kabuk tabakasının homojenliğinin bozulmasına ve yer yer incelmelerin olmasına neden olmuştur. Bu durum SEM mikrograflarıyla da görülmüştür. Ayrıca su membranın yapısında makro gözeneklere neden olmakta ve faz değıişimi sırasında

polimerin ağısı yapısını etkileyerek polimerin gazı soğurma kapasitesini de etkilemektedir. Çökeltme banyosunda %10 suyun varlığında CO₂ geçirimliliğinin 2.7 kat artarken CH₄ geçirimliliğinin 6.7 kat artması bu yöndeki tahminlerimizi doğrular niteliktedir.

Çözücü (DMF) içerisine eklenen çözücü-olmayan IPA'nın membran performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. 10 ml hacmindeki bu çözelti hacimce %10 IPA- %90 DMF'den oluşmuştur. Membran çözeltisi %5su-%95 IPA'dan oluşan bir çökeltme banyosunda sönümlenmiştir. Elde edilen bu membranların gaz test sonuçları Tablo 3.9'da görülebilir. Bu tip membranlar, aynı miktarda polimer (%17.4) içeren aynı derişimdeki çökeltme banyosunda hazırlanan ancak sadece DMF'in çözücü olarak kullanıldığı membranlarla karşılaştırıldıklarında seçicilik değerlerinin çok düşük olduğu görülür. Çözücünün içerisinde IPA'nın varlığı akılarda ciddi artışlara neden olmuştur. CO₂ geçirimliliği 0.18'den 0.54 GPU'ya CH₄ geçirimliliği 0.0050'den 0.1220 GPU'ya çıkmıştır. Ancak CO₂/CH₄ seçiciliği 36.4'den 4.6'ye düşmüştür. Bu durum çözücü ile çözücü-olmayan kimyasalın arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanmış olabilir. Literatür araştırmaları ve bizim çalışmalarımız çözücü-olmayan madde ile çözücü arasındaki etkileşim arttıkça faz değişiminin hızlandığını göstermektedir. Bu durum geçirimliliği artırırken seçicilikte kayıplara neden olmaktadır.

Tablo 3.9. Polimer çözücüsünün derişiminin membran akısı ve seçiciliğine etkisi.

Çözücü derişimi	Geçirimlilik (GPU)			Seçicilik		
	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
Saf DMF	0.43±0.02	0.18±0.01	0.0050±0.0007	2.4±0.07	87.9±8.1	36.4±3.8
%10 IPA- %90 DMF	1.33±0.21	0.54±0.08	0.1220±0.0310	2.5±0.07	11.3±2.1	4.6±0.9

Polimer miktarının membrana etkisi incelenen bir diğer parametredir. Membran çözeltisindeki PES miktarını arttırmaktaki amacımız daha yoğun bir tabaka yaratarak seçici tabakadaki muhtemel hasarları önlemektir. Bu amaç doğrultusunda PES derişimi %24 ve %29.6'ya çıkartılan membran çözeltileri %10 su %90 IPA'dan oluşan çökeltme banyolarında hazırlanmıştır. SEM görüntülerinden kabuk tabakanın kalınlığında önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu durum kabuk tabaka kalınlığının polimerin derişiminden bağımsız sadece çözücü ve çözücü-olmayan maddenin derişimine bağlı olduğunu işaret etmektedir. Polimer miktarının membran geçirimliliği ve seçiciliğine etkisi Tablo 3.10'da verilmiştir. Farklı miktarlarda PES içeren çözeltilerden hazırlanan membranlardan; %24 PES derişimden hazırlanan membranın seçicilik değerleri düşüktür. PES miktarının %17.4'den %29.6'ya çıkmasıyla CO₂ ve CH₄ geçirimlilikleri yarıya düşerken CO₂/CH₄ seçiciliği 14.6'den 25.7'ye çıkmıştır. Membranlar benzer kalınlıkta kabuk tabakaya sahipken, kabuk tabakalardaki

yoğunluk farkı seçicilikleri etkilemiş olabilir. Kabuk tabakanın yoğunluğu membranın gaz soğurma kapasitesini ve yayılma hızını etkilemiş olabilir.

Tablo 3.11’de %17.4 PES’den hazırlanmış, çökeltme banyosunda saf IPA, %25 DMF-%75 IPA ve %30DMF-%70 IPA’dan oluşan membranların gaz test sonuçları karşılaştırılmıştır. Çökeltme banyosunda DMF bulunduran membranların hem akılarında hem de seçiciliklerinde artış olduğu görülmüştür. %25 DMF-%75 IPA’dan oluşan çökeltme banyosunda hazırlanan membranların ortalama hidrojen geçirimliliği 0.53 GPU, karbon dioksit geçirimliliği 0.23 GPU, metan geçirimliliği ise 0.0056 GPU’dur. Ortalama seçicilik değerleri ise H_2/CO_2 için 2.4, H_2/CH_4 için 94.6 ve CO_2/CH_4 için 40.1 olarak bulunmuştur. Bu değerler saf IPA ile hazırlanan membranlarla karşılaştırıldığında, hidrojen geçirimliliğinin 0.37 GPU’dan 0.53 GPU’ya, karbon dioksit geçirimliliğinin 0.16 GPU’dan 0.23 GPU’ya metan geçirimliliğinin ise 0.0045 GPU’dan 0.0056 GPU’ya çıktığı görülmektedir. Seçicilik değerlerinin ise H_2/CO_2 için 2.2’den 2.4’ya, H_2/CH_4 için 82.5’den 94.6’ya ve CO_2/CH_4 için 36.8’den 40.1’e arttığı görülmektedir. %30 DMF içeren banyoda hazırlanan membranlarla %25 DMF içeren banyoda hazırlanan membranların gaz akı değerleri karşılaştırıldığında, DMF miktarının artmasıyla akı değerlerinin her gaz tipi için 1.5 kat arttığını ve seçicilik değerlerinin biraz düşmekle beraber kabul edilebilir aralıkta kaldığı gözlenmiştir. %30 DMF içeren banyoda hazırlanan membranlarla saf IPA banyosunda hazırlanan membranların akı değerleri karşılaştırıldığında gaz akı değerleri her gaz tipi için 2 katına çıkarken seçicilik değerlerinde kayda değer bir artış görülmemiştir.

Tablo 3.10. Membran çözeltisindeki polimer derişiminin membran akısı ve seçiciliğine etkisi.

Polimer çözeltisi derişimi	Geçirimlilik (GPU)			Seçicilik		
	H_2	CO_2	CH_4	H_2/CO_2	H_2/CH_4	CO_2/CH_4
%17.4	1.06±0.02	0.44±0.01	0.0302±0.008	2.4	35.1±10.5	14.6±4.4
%24	0.98	0.29	0.1130	3.4	8.6	2.6
%29.6	0.64	0,22	0,0087	2.9	73.4	25.7

Tablo 3.11. Çökeltme banyosundaki DMF derişiminin membran akısı ve seçiciliğine etkisi.

DMF derişimi	Geçirimlilik (GPU)			Seçicilik		
	H_2	CO_2	CH_4	H_2/CO_2	H_2/CH_4	CO_2/CH_4
0	0.37±0.06	0.16±0.03	0.0045±0.001	2.2±0.08	82.5±9.6	36.8±5.0
%25	0.53±0.07	0.23±0.03	0.0056±0.001	2.4±0.06	94.6±6.5	40.1±3.1
%30	0.73	0.31	0.0083	2.3	87.4	37.5

DMF içeren çökeltme banyosunda hazırlanan membranların tekrar üretilebilirliği diğerlerine göre yüksektir. Çökeltme banyosunda su bulunması durumunda, membranın oluşum süresi yaklaşık 15 dakika iken içinde DMF bulunan çökeltme banyosunda hazırlanan membranların oluşum süresi 6 saati bulmaktadır. Bu da DMF içinde membranların faz değişim hızının düşük olduğunu göstermektedir. Membranların performansındaki bu iyileşme çözücü-olmayan kimyasalın içerisindeki çözücünün gecikmeli faz değişimi sürecini (delayed demixing process) tetiklemesinden dolayı daha homojen ve makro gözeneksiz bir seçici tabaka oluşmasına bağlanmaktadır.

Uyumlaştırıcı içeren membranların üretimi için polimer çözeltisinin içine para-nitroanilin (pNa) katılmıştır. Bu şekilde hazırlanan polimer çözeltisi %10 su içeren IPA banyosuna dökülmüştür. Ancak pNa polimer filminden ayrılarak suya karışmıştır. Membranların dinlendirilip çözücüsünden ayrıldığı su banyosunda ve vakumlu fırında kurutulma sırasında dahi polimerik membrandan ayrılmaya devam etmiştir. Bu durum pNa'nın suyu, çökeltme banyosunu ve vakumlu fırının camını kendi rengi olan turuncuya boyamasından anlaşılmaktadır. Tablo 3.12 elde edilen membranların gaz test sonuçları verilmiştir. Membran formülasyonuna pNa eklenmesi yüksek geçirimlilik değerleri verirken seçicilik değerleri düşüktür. Bu nedenle projenin diğer bölümlerinde sıvı içinde faz değişimi ile üretilen membranlarda, pNa kullanılmamıştır.

Tablo 3.12. Çökeltme banyosu %10 su-%90 IPA'dan oluşan PES/%4 pNa 'dan oluşan film membranların gaz akı değerleri ve seçicilikleri.

Membranların Kodu	Geçirimlilik (GPU)			Seçicilik		
	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
PPN1-p1	7.1	2.13	3.06	3.34	2.32	0.695

Proje kapsamında ZIF-8 içeren karışık matrisli membranlar üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Karışık matrisli membranlar %17.4 Polimer-DMF çözeltisinin içerisine polimerin kütlece %5 ve %10 oranında 180°C tavllanmış ZIF-8 eklenmesiyle üretilmiştir. Hazırlanan membranların çökeltme banyosu saf IPA'dan oluşmaktadır. Tablo 3.13'de tavllanmış ZIF-8'den hazırlanmış karışık matrisli membranlar ve saf PES membranın gaz test sonuçları verilmiştir. Kütlece %5 oranında tavllanmış 20 nm ZIF'in eklenmesi H₂ geçirimliliğini 0.37 GPU'dan 0.66 GPU'ya CO₂ geçirimliliğini 0.16 GPU'dan 0.25 GPU'ya CH₄ geçirimliliğini ise 0.0045 GPU'dan 0.07 GPU'ya yükseltmiştir. Metan akısındaki bu yükselmeye beraber CO₂/CH₄ seçiciliği 36.8'den 3.8'e düşmüştür. 20-nm tavllanmış ZIF-8 miktarının %10'a çıkarılmasıyla CO₂/CH₄ seçicilik değeri 0.7'ye düşmüştür. 60-nm tavllanmış ZIF-8 eklenmesiyle elde edilen membranın CO₂/CH₄ seçiciliği ise 0.6'dır. Membranlar IPA gibi 30 mikron

kalınlığında bir kabuk tabaka oluşmasına neden olan banyoda sönümlendiği halde seçiciliğin bu derece düşük olması, ZIF-8 kristallerinin tavlama sırasında topaklanmasıyla ilişkilendirilmiştir. Büyük kristaller membranın oluşumu sırasında seçici olmayan boşlukların oluşmasına neden olmuş olabilir. Seçicilik değerindeki ciddi bir düşüşlerin sebebi bu gibi görülmektedir.

Tablo 3.13. Saf IPA banyosunda hazırlanmış tavlama ZIF-8 içeren karışık matrisli membranların gaz test sonuçları.

ZIF-8 boyutu	ZIF-8 miktarı	Geçirimsilik (GPU)			Seçicilik		
		H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
20 nm	%5	0.66	0.25	0.07	2.7	10.0	3.8
20 nm	%10	4.52 ± 1.54	1.16 ± 0.33	1.64 ± 0.64	3.8 ± 0.25	2.83± 0.29	0.7 ± 0.12
60 nm	%10	10.04	1.32	2.33	7.6	4.3	0.6
Saf PES membran		0.37±0.06	0.16±0.03	0.0045±0.001	2.2±0.08	82.5±9.6	36.8±5.0

Topaklanmanın engellenmesi için sentezlenen ZIF-8 kristalleri tavlama olmadan ve kurutulmadan membran çözeltisine katılmıştır. Tablo 3.14’de tavlama ZIF-8 içeren membranların gaz test sonuçları verilmiştir. Bu membranlardaki PES-DMF oranı kütleye %17.4’dür, membranlar saf IPA banyosunda hazırlanmıştır. 10-nm ZIF-8 içeren karışık matrisli asimetrik membranlar saf PES asimetrik membranın sonuçları karşılaştırıldığında 10-nm ZIF-8’in H₂ ve CO₂ akı değerlerini 1.5 kat artırırken, CH₄ akısını 10 kat artırdığı görülmüştür. Bu durum 36.8 olan CO₂/CH₄ akısını 5.9’a düşürmüştür. Tablodaki diğer karışık matrisli membranların seçicilik değerlerine bakıldığında en düşük seçicilik değerlerinin 10-nm ZIF-8 içeren membrana ait olduğu görülmüştür. Bunun küçük boyuttaki ZIF-8 kristallerinin kümelenmeye daha yatkın olmasından dolayı membran içerisinde denge halini koruyamamasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

Ortalama tanecik boyu 20 ve 60 nm olan ZIF-8 kristalleri içeren membranların H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ seçicilikleri sırasıyla yaklaşık 80 ve 35’dir (Tablo 3.14). 20-nm ZIF-8’in miktarındaki artışın membranın akı ve seçicilik değerlerini etkilemediği görülmüştür. Öte yandan 60-nm boyunda ZIF-8 ile hazırlanan membranlarda, ZIF-8 miktarının iki katına çıkmasıyla H₂ geçirimsiliği 0.47 GPU’dan 0.88 GPU’ya çıkmıştır. Geçirimsilik değerleri saf PES membranlardan daha yüksektir. Öte yandan CO₂/CH₄ seçicilikleri çok değişmemiş ve bütün membranlar için 40 civarında olmuştur. Sonuçlar ZIF-8 katarak yüksek akılı ve seçici asimetrik membranların üretildiğini göstermiştir.

Tablo 3.14. Saf IPA banyosunda hazırlanmış tavlanmamış ZIF-8 içeren karışık matrisli membranların gaz test sonuçları.

ZIF-8 boyutu	ZIF-8 miktarı	Geçirimsilik (GPU)			Seçicilik		
		H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
10 nm	%5	0.58	0.24	0.0410	2.4	14.1	5.9
20 nm	%5	0.48±0.04	0.22±0.02	0.0060±0.001	2.2±0.07	80.2±6.6	36.5±2.8
20 nm	%10	0.429	0.19	0.0054	2.24	78.6	35.1
60 nm	%5	0.47	0.21	0.0055	2.3	84.3	37.2
60 nm	%10	0.88	0.41	0.0101	2.2	86.7	40.4
Saf PES membran		0.37±0.06	0.16±0.03	0.0045±0.001	2.2±0.08	82.5±9.6	36.8±5.0

Saf PES membranların hazırlanması sırasında çökeltme banyosuna su katılmasının akıları yükselttiği belirlenmiştir. Benzer şekilde karışık matrisli membranlarla daha yüksek akılar elde etmek için çökeltme banyosuna su katılmıştır. Elde edilen membranların gaz geçirgenlik sonuçları Tablo 3.15 ve Tablo 3.16'da verilmiştir. MMM13-p1 ile peşpeşe yapılan ölçümlerde geçirimsilik ve seçicilik değerlerinin su olmayan banyolardan üretilen membranlara benzediği görülmüştür. Ancak banyoda su bulunması tekrarlanabilirliği önemli ölçüde etkilemiştir.

Tablo 3.15. Çökeltme banyosu %5 su-%95 IPA'dan oluşan ve %10 60 nm tavlanmamış ZIF-8 kristali içeren film membranların gaz akı değerleri ve seçicilikleri.

Membranların Kodu	Geçirimsilik (GPU)			Seçicilik		
	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
MMM13-p1	0.855	0.349	0.0107	2.45	79.91	32.62
	0.830	0.341	0.00886	2.43	93.7	38.49
	0.789	0.330	0.0137	2.39	57.59	24.1
MMM15-p1	2.541	0.749	0.86	3.4	2.95	0.87
MMM15-p2	2.93	1.029	1.34	2.84	2.2	0.77
MMM15-p3	1.45	0.483	0.285	3	5.09	1.69

Tablo 3.16. Çökeltme banyosu %10 su-%95 IPA'dan oluşan ve 60 nm tavlanmamış ZIF-8 kristali içeren film membranların gaz akı değerleri ve seçicilikleri.

Membranların Kodu	Geçirimsilik (GPU)			Seçicilik		
	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
MMM18-p1	6.62	2.16	1.10	3.06	6.02	1.96
MMM18-p2	6.21	2.14	0.70	2.90	8.87	3.06

3.4. Varılan Sonuçlar

Bu bölümde NIPS yöntemiyle üretilen PES ve karışık matrisli PES membranların morfolojik yapıları ve gaz geçirgenlik test performansları incelenmiştir. Özetle;

1. NIPS yöntemiyle üretilen asimetric PES membranların gaz geçirgenlik değerleri simetric PES membranların gaz geçirgenlik değerlerinin iki katından fazladır ve ideal seçicilik değerleri korunmuştur.

2. Çökeltme banyosunun su ve çözücü derişiminin, çözeltinin polimer derişiminin, ZIF-8 miktarının ve boyutunun membran yapısına ve performansına etkisi incelenmiştir.

3. Çökeltme banyosunda suyun varlığı, gözeneksiz seçici kabuk tabaka kalınlığının incelmesini ve gözenekli destek tabakanın kalınlaşmasını sağlamıştır. Gözenek boyutlarında ise bir değişiklik kaydedilmemiştir. PES membran saf IPA'dan oluşan çökeltme banyosunda sönümlendiğinde seçici kabuk tabaka kalınlığı 30 mikrometre olurken, çökeltme banyosunun su derişimi %10'a çıkarıldığında bu kalınlık 5 mikrometreye kadar düşmüştür.

4. Polimerin içerisine ZIF-8 eklenmesi, gözeneksiz kabuk tabaka kalınlığını 30-25 aralığından 22-28 μm aralığına düşürürken destek tabaka kalınlığını 85-90 μm aralığından 65-85 μm aralığına düşürmüştür.

5. Çökeltme banyosundaki su derişimi %7'nin altında iken gaz akı değerlerinde %10 kadar bir artış görülürken membran ideal seçicilik değerleri korunmuştur. Su derişimi %7'ye çıktığında CO_2 akısı 1,5 kat artarken CH_4 akısı 2,5 kat artmıştır. Su derişimi %10'a çıktığında ise CO_2 akısının 2,7 kat, CH_4 akısının 6,7 kat artmıştır.

6. Isı ile tavllanmış ZIF-8 kullanılarak hazırlanan membranlar CO_2/CH_4 için istenilen ideal seçicilik değerlerini verememiştir. Isıl işleme maruz bırakılmadan, sadece metanolle yıkanarak aktive edilen ZIF-8 içeren membranlar ideal seçicilik değerleri yönünden daha iyi sonuçlar vermiştir. SEM mikrografları, MEOH ile yıkanarak eklenen ZIF-8 kristallerinin tavlansak eklenen ZIF-8 kristallerinden daha homojen bir dağıldığını göstermektedir.

7. 10 nm ZIF-8 eklenmesi ideal seçicilikte ciddi kayıplara neden olmuştur. %5 PES oranında 60 nm ZIF-8 membranın performansında küçük iyileşmeler sağlamıştır. %10 PES oranında 60 nm ZIF-8 kullanılmasının, her gazın akı değerini en az 2 kat arttırırken, ideal seçicilik değerlerini de iyileştirdiği görülmüştür. Bunun küçük boyuttaki ZIF-8 kristallerinin topaklanmaya daha meyilli olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4. KURU- ISLAK FAZ DEĞİŞİM YÖNTEMİ İLE ASİMETRİK PES VE PES/ZIF-8 FİLM MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

4.1. Giriş

Endüstriyel olarak kullanılabilir bir membranın yüksek seçicilik kadar yüksek akıya da sahip olması önemlidir. Çözücü buharlaştırma (solvent evaporation) yöntemi ile camsı polimerlerden üretilen membranlar hasarsız, tekdüze, gözeneksiz ve kalın seçici bir tabakaya sahip olurlar. Bu membranlar yüksek seçicilikler göstermekle beraber, kalınlıkları nedeniyle akıları düşüktür. Grubumuzda daha önceden yürütülen çalışmalarda çözücü buharlaştırma yöntemiyle homojen, gözeneksiz ve seçiciliği çok yüksek membranlar elde edilmiştir (Sen vd. 2007, Karatay vd. 2010).

Yüksek akıya sahip membranlar genellikle çok ince bir seçici-geçirgen tabaka ve bu tabakaya mekanik dayanıklılık kazandıracak makrogözenekli bir destek tabakadan oluşur. Asimetrik yapıya sahip bu tip polimerik gaz ayırım membranlarının üretimde kuru-ıslak (KI) faz değişim yöntemi (dry-wet phase inversion) yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Kuru-İslak Faz (KI) yönteminde, polimer çözeltisi biri uçucu diğeri uçucu olmayan en az iki kimyasal içermektedir. Bu yöntemde faz değişimi iki aşamada gerçekleşmektedir. Kuru faz değişimi sırasında çözeltideki uçucu olan çözücü yüzeyden buharlaşırken yüzeyde polimer yoğunlaşır ve ince bir kabuk tabaka oluşturur. Gözeneksiz seçici kabuk tabaka bu aşamada oluşur. Islak faz değişimi aşamasında ise uçucu olmayan çözücü ile kolay karışabilen çözücü-olmayan kimyasal karışırken gözenekli destek tabaka oluşur.

KI yöntemi ile membran üretiminde karşılaşılan sorunlardan birisi kuru faz değişimi sırasında ince film olarak dökülen polimer çözeltisinin nem ve sıcaklık gibi çevresel faktörlerden etkilenmesidir. Ayrıca kuru-faz değişimini takip eden ıslak-faz değişim sürecinde, su gibi çok güçlü bir çözücü-olmayan (strong nonsolvent) maddenin kullanılması ince gözeneksiz seçici tabakada hasarlara neden olmaktadır.

Proje kapsamında çözücü buharlaştırma (solvent evaporation) yöntemiyle KI yönteminin birleştirilmesi düşünülmüştür. Bu amaçla film şeklinde dökülen polimer çözeltisinin yüzeyi bir ısı kaynağına (70 W'lık bir lamba) kısa bir süre için maruz bırakılarak, sadece yüzeyden ısınması ve ince bir tabakada çözücü buharlaşmasının olması hedeflenmiştir. Bu sayede yüksek geçirgenliğe sahip ince bir seçici tabakanın elde edilmesi beklenmektedir. Proje raporunun bu bölümünde ışık altında kuru-ıslak faz değişimi (I-KI) yöntemi ile üretilen membranların özellikleri ve gaz ayırım performansları verilmiştir.

4.2. Deneysel Çalışma

4.2.1. Malzemeler

Membranların üretiminde polimer olarak Solvay marka Radel A-100 polietersülfon (PES, MW= 53 000 g/mol; $T_g=220$ °C). Uçucu olmayan polimer çözücüsü olarak N,N-Dimetilformamide (Sigma-Aldrich, DMF), uçucu olan çözücü olarak ise teknik aseton kullanılmıştır. Islak faz değişiminde saf su çözücü-olmayandır. Membranların kaplanması ise PDMS (Sylgard® 184 silikon elastomer kit, Dow corning) ve PDMS çözücüsü olarak da n-hegzan (Sigma-Aldrich, >%99) kullanılmıştır.

ZIF-8 sentezi için çinko kaynağı olarak Across marka çinko nitrat hegzahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 98%), çözücü olarak metanol (Sigma-Aldrich, 98%) ve bağlayıcı olarak 2-metilimidazol ($C_4H_6N_2$, Sigma-Aldrich, 99%). ZIF-8 60 nm, 20 nm ve 10 nm boyutlarında üretilmiştir (Keser vd. 2014). Daha önceki raporumuzda belirtildiği gibi ısıtılardan geçmeden sadece methanolla yıkanarak aktive edilmiş ve kullanılmıştır.

4.2.2. KI Yöntemi ile Membranların Üretilmesi

Saf PES'den oluşan film membranlar için 4 g PES, 4 gr aseton ve 10 ml (9.5 g) DMF'den oluşan homojen polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Kütlece %23 PES- %23 aseton- %54 DMF çözeltisi otomatik film aplikatörü ile cam yüzeye dökülmüştür. Otomatik film aplikatörü bıçağının yüksekliği 500 μm 'dir. Daha sonra 15 dakika kuru faz değişim süreci için beklenmiştir. Nemin gözeneksiz seçici tabakada seçici olmayan boşluklar yaratmasına engel olmak amacıyla 15 dakikalık kuru faz değişimi süreci, zeolit A ile havası kurutulmuş bir kap içinde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Islak faz değişimi için 500 ml saf su kullanılmıştır. Çözücü ve çözücü olmayan maddeyi polimerden temizlemek için katılan membran bir gece suda bekletilmiş, bir gece 120 °C vakumlu etüv kurutulmuş ve 180 °C vakumlu etüvde iki gece tavlansmıştır.

Gözeneksiz seçici kabuk tabaka çözeltinin içerdiği asetonun buharlaşması sırasında oluşmaktadır. Bu nedenle çözeltinin içerdiği aseton miktarının membrana etkisini incelemek amacıyla aseton miktarı %25 ve %50 oranında (5 ve 6 gram) artırılarak farklı miktarlarda aseton içeren çözeltilerden membranlar hazırlanmıştır. Polimer derişimini sabit tutmak amacıyla artan aseton miktarı kadar DMF miktarı azaltılmıştır.

Üretilen membranlar, seçicilikleri arttırmak için PDMS ile daldırılmalı kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Membranlar %3 PDMS-n hegzan çözeltisinin içine daldırılmış ve bir gece bekletilmiştir. Daha sonra vakum altında 60 °C derecede bir saat tavlandıktan sonra test edilmiştir.

4.2.3. I-KI Yöntemi ile Membranların Üretilmesi

Polimer çözeltisi yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Çözelti içindeki asetonun buharlaşma hızını arttırmak, aynı zamanda yüzeyde daha yoğun bir polimer çözeltisi oluşturarak hasarsız bir yüzey oluşturmak amacıyla film halinde çekilen polimer çözeltisinin yüzeyi 2.5-15 dakika arası normal ışığa maruz bırakılmıştır. Işık kaynağı olarak 77 W gücünde enerji sınıfı D olan bir ampul kullanılmıştır. Diğer bütün membran hazırlama süreçleri KI yöntemiyle aynıdır.

4.2.4. Membranların Karakterizasyonu

Membranların morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Testler ODTÜ Merkez Laboratuvarında yapılmıştır. Kullanılan QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskopunun çözünürlüğü 1.2 nm'dir. Membran film numuneler altın paladyumla kaplandıktan sonra 30 kV değerinde görüntülenmiştir.

Sabit hacimli hücre olarak adlandırılan gaz test düzeneği membran performansını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Sistemin besleme basıncı 2.9 atm gösterge basıncı, süzüntü kısmı ise 3 Torr mutlak basınç altındadır ve deney 35 °C derecede gerçekleştirilmektedir.

4.2.5. Tek Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

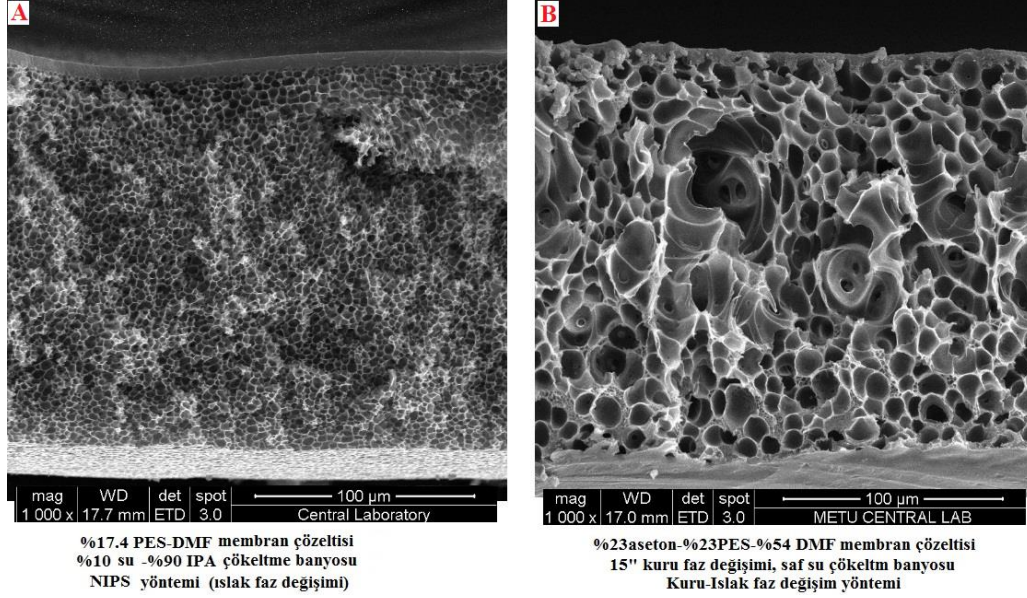
Hazırlanan film membranların H₂, CO₂ ve CH₄ geçirgenlikleri sabit hacim değişken basınç yöntemiyle ölçülmüştür. Membranın besleme tarafı 3 atm'de geçirgenliği ölçülecek gaz ile doldurulmuştur, diğer tarafı ise testin başlangıcında vakum altındadır (3 Torr mutlak basınç). Membranın yüzey alanı yaklaşık 9.6 cm²'dir. Sabit hacimli olan süzüntü tarafındaki basınç artışı zamana karşı izlenerek membranların geçirimsiliği ve ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. Ölçümlerde kullanılan düzeneğin akım şeması Bölüm 3, Şekil 3.1'de verilmiştir.

4.3. Sonuçlar ve Tartışma

4.3.1. KI ile Hazırlanan Membranların Morfolojik Özellikleri

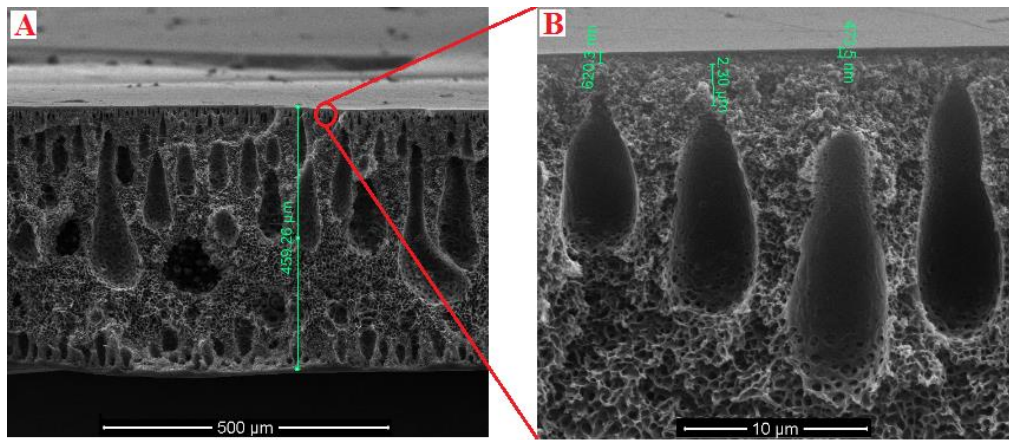
Error! Reference source not found. 4.1 NIPS ve KI yöntemleriyle yapılmış membranların SEM mikrografları gösterilmiştir. Membran NIPS (non-solvent induced phase separation) yöntemiyle %17.4 PES-DMF çözeltisinin %10 su-%90 IPA banyosunda sönümlendirilmesiyle elde edilmiştir. Bu yöntem ve şartlar altında üretilen membranların kabuk tabaka kalınlığı 5 ila 10 µm arasında iken destek tabaka kalınlığı 175 ila 190 µm arasındadır. Şekil 4.1'de SEM mikrografi gösterilmiş olan KI yöntemiyle üretilmiş membran ise %23 aseton-%23 PES-%54 DMF membran çözeltisinden elde edilmiştir. NIPS yöntemiyle hazırlanan membranın kabuk

tabakası çok daha belirgin bir şekilde destek tabakadan ayırt edilebilmektedir. KI yöntemi ile üretilen membran daha ince bir kabuk tabakaya sahip iken destek tabakadaki gözeneklerin boyutu büyüktür.



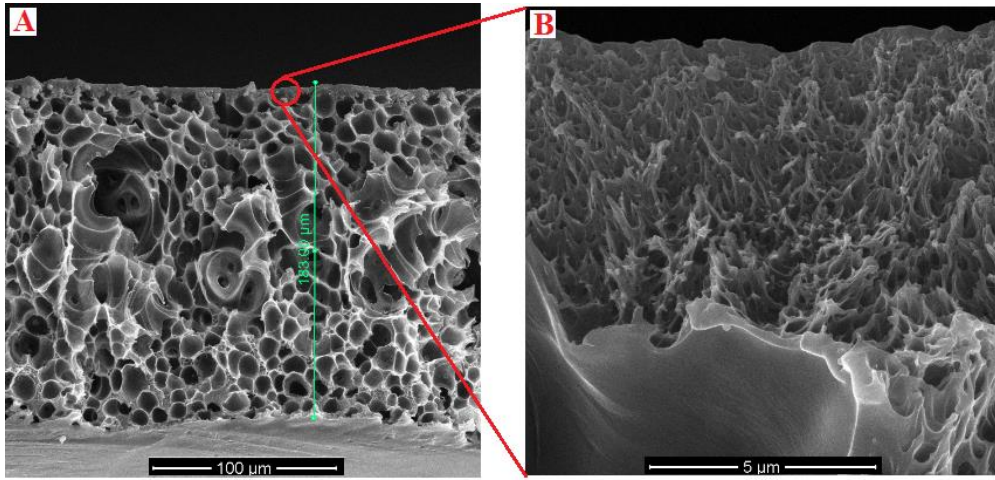
Şekil 4.1. NIPS yöntemi (A) ile ve KI yöntemi (B) ile üretilen membranların SEM mikrograflarının karşılaştırılması.

Şekil 4.2'de %11 aseton içeren membran çözeltisinden hazırlanmış olan 15 dakikalık kuru faz değişiminin ardından 500 ml saf suda sönümlendirilmiş membranın SEM mikrografı göstermektedir. Membranın bütün kalınlığı 450 µm civarındadır. Kabuk tabaka kalınlığı ise 0.25 ile 0.5 µm arasında ölçülmüştür. Membran farklı boyut ve şekildeki gözenekler içermekte olup gözeneklerin boyu kabuk tabakaya yaklaştıkça küçülmüştür.

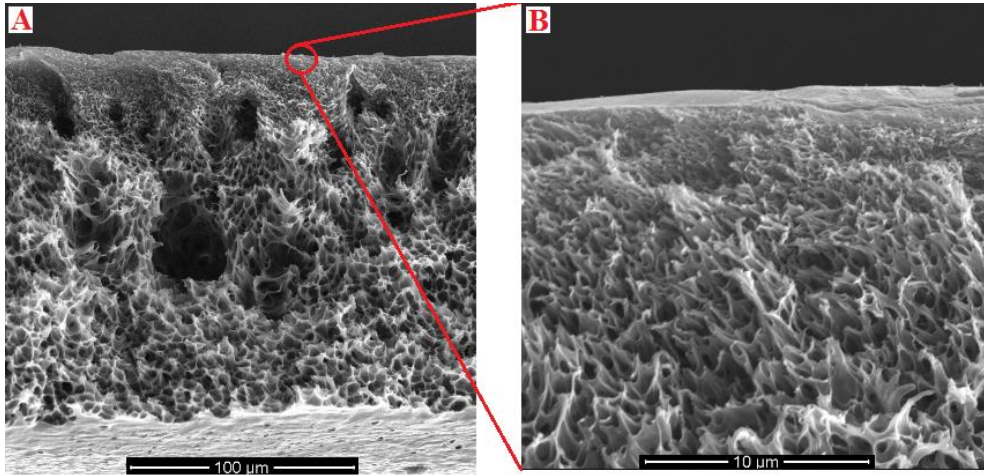


Şekil 4.2. %11 aseton-%23 PES-%66 DMF içeren çözeltiden KI yöntemi ile hazırlanan membranın SEM mikrografı (A) membranın kesit ve (B) membranın kabuk tabaka görüntüsü.

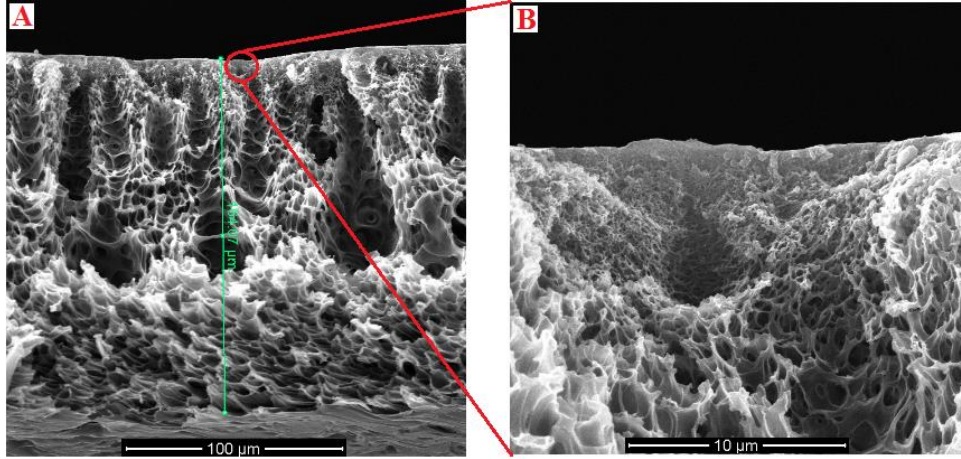
Polimer çözeltisi içinde aseton miktarının artırılması ile özellikle makro gözenek oluşumunda önemli değişiklikler olmuştur. Şekil 4.3-4.5’de sırasıyla %23, %29 ve %34 aseton içeren karışımlardan hazırlanan membranların SEM mikrografları verilmiştir. Membranların hepsi KI ile hazırlanmıştır. Mikrograflar incelendiğinde, belirgin ve kalınlığı ölçülebilen bir gözeneksiz seçici kabuk tabaka net olarak gözükmemektedir. Destek tabakada bulunan gözenekler tek düze bir boya sahip olmayıp değişkenlik göstermektedir. Bununla birlikte gözenek boyutları yüzeye yaklaştıkça küçülmüştür.



Şekil 4.3. %23 aseton-%23 PES- %54 DMF çözeltisinden KI yöntemi ile hazırlanan membranın SEM mikrografı (A) membranın kesit ve (B) membranın kabuk tabaka görüntüsü.



Şekil 4.4. %29 aseton-%23 PES-%48 DMF çözeltisinden KI yöntemi ile hazırlanan membranın SEM mikrografı (A) membranın kesit ve (B) membranın kabuk tabaka görüntüsü.



Şekil 4.5. %34 aseton-%23 PES-%43 DMF çözeltisinden KI yöntemi ile hazırlanan membranın SEM mikrografı (A) membranın kesit ve (B) membranın kabuk tabaka görüntüsü.

Tablo 4.1’de membranların çözeltideki aseton miktarına bağlı olarak değişen kalınlıkları verilmiştir. KI yöntemiyle elde edilen membranların kalınlıklarının NIPS yöntemiyle elde edilen membranların kalınlıklarından daha fazladır. NIPS yöntemiyle elde edilen membranların kalınlığı belirgin bir kabuk tabakası görülürken, KI ile üretilen membranlarda belirgin bir kabuk tabaka görülememektedir. KI yöntemiyle üretilen membranlar kendi aralarında karşılaştırılırsa, membran çözeltisindeki aseton miktarının azalmasıyla membranın kalınlığının artmakta olduğu görülür.

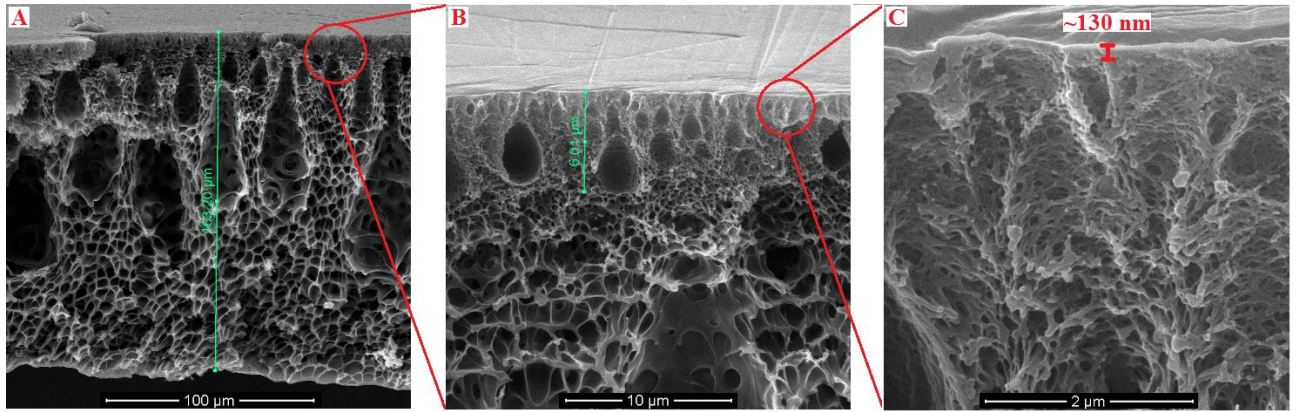
Tablo 4.1. KI yöntemiyle üretilen PES asimetrik membranların membran çözeltisindeki aseton miktarına bağlı olarak değişen kabuk tabaka ve membran kalınlıkları ve gözenek yapıları.

Membran çözeltisinin derişimi	Kabuk tabaka kalınlığı (μm)	Membran Kalınlığı (μm)	Gözenek Yapıları
%11 Ast-%23 PES-%66 DMF	0.25-0.5	450	Yuvarlak – parmakı
%23 Ast-%23 PES-%54 DMF	belirsiz	185-230	Yuvarlak
%29 Ast-%23 PES-%48 DMF	belirsiz	165-200	Yuvarlak-parmakı-eliptik
%34 Ast-%23 PES-%43 DMF	belirsiz	165-210	Yuvarlak-parmakı-eliptik

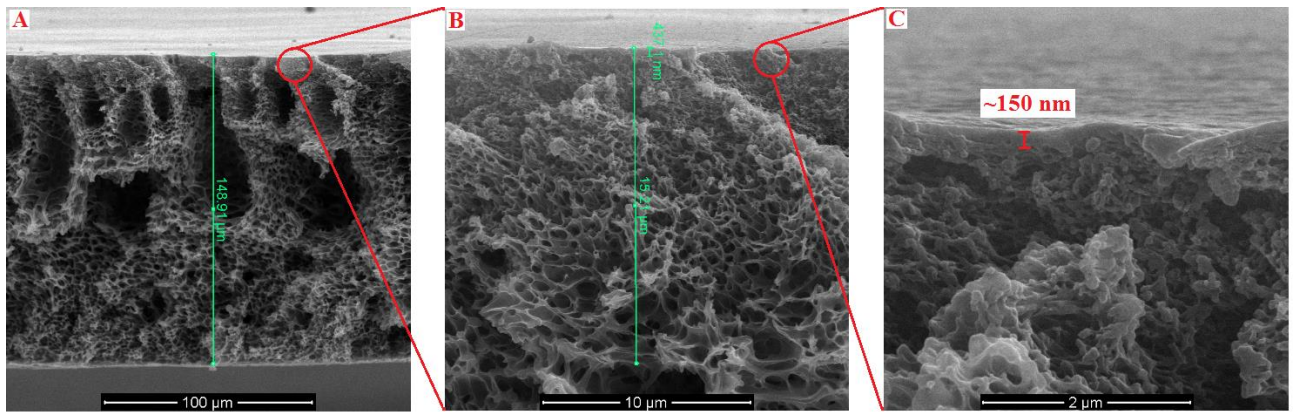
4.3.2. I-KI ile Hazırlanan Membranların Morfolojik Özellikleri

Şekil 4.6 ve 4.7’de görülen SEM mikrografları %23 aseton-%23 PES- %54 DMF çözeltisinden 15 ve 10 dakika ışığa maruz bırakılarak I-KI yöntemiyle hazırlanmış membranlara aittir. Şekil 4.8’de ise aseton miktarı artırılarak %29 aseton- %23 PES- %48 DMF çözeltisinden hazırlanmış ve 15 dakika ışığa maruz bırakılmış membrana ait SEM mikrografı verilmiştir.

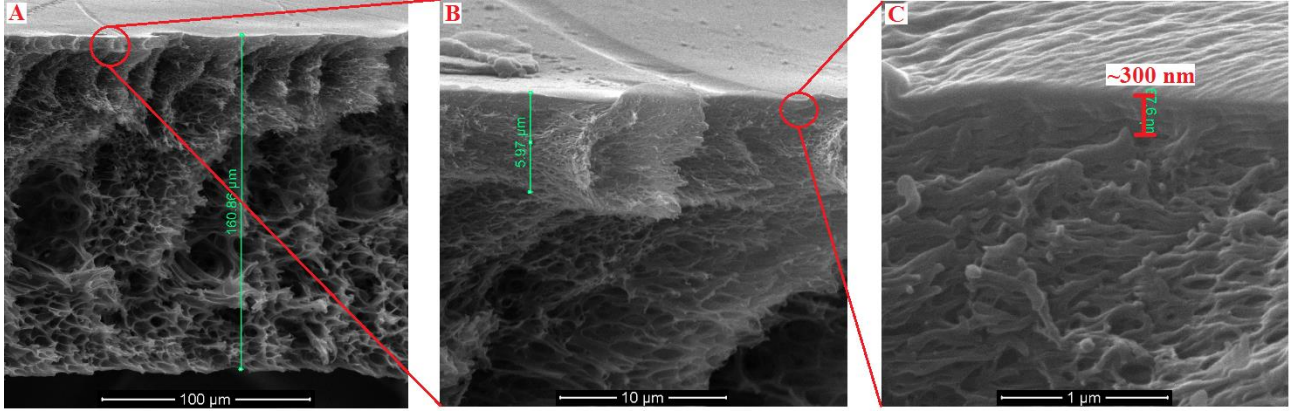
I-KI ile üretilen membranların SEM mikrograflarından membran yüzeyinde 1 μm 'den daha ince ve gözeneksiz kabuk tabakanın oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.6C). Asimetrik gaz ayırım membranlarının yüksek akıya sahip olması için kabuk tabaka kalınlığının çok ince olması gerekmektedir. Literatürde kabuk tabaka kalınlığı 100 nm (Shishatskiy vd., 2006) ile 3 μm (Dorosti vd., 2015) arasında olan genellikle poliimid gaz ayırım membranları rapor edilmiştir. Ayrıca I-KI yöntemiyle üretilen membranlarda oluşan kabuk tabaka KI yöntemiyle üretilen membranlara göre daha belirgindir. Bu da lamba ile verilen enerjinin asetonun buharlaşmasına ve kabuk tabaka oluşumuna yardımcı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. %23 Ast-%23 PES-%54 DMF çözeltisinden 15 dakika ışığa maruz bırakılarak I-KI ile üretilen membranların SEM mikrografları (A) membranın kesit ve (B) geçiş tabaka ve (C) seçici kabuk tabaka görüntüsü.



Şekil 4.7. %23 Ast-%23 PES-%54 DMF çözeltisinden 10 dakika ışığa maruz bırakılarak I-KI ile üretilen membranların SEM mikrografları (A) membranın kesit ve (B) geçiş tabaka ve (C) seçici kabuk tabaka görüntüsü.



Şekil 4.8. %29 Ast-%23 PES-%48 DMF çözeltisinden 15 dakika ışığa maruz bırakılarak I-KI ile üretilen membranların SEM mikrografları (A) membranın kesit ve (B) geçiş tabaka ve (C) seçici kabuk tabaka görüntüsü.

I-KI (Şekil 4.6 **Error! Reference source not found.**) ve KI (Şekil 4.7) yöntemleriyle üretilen membranların ortak özelliği ise destek tabakasının makro gözenekli olması ve kabuk tabakaya yaklaştıkça gözenek boyunun küçülmesidir. Her iki yöntemde de destek tabakadaki gözeneklerin oluşumu ıslak faz değişiminin sonucudur, bu nedenle destek tabakaların benzer morfolojide olması beklenen bir sonuçtur.

4.3.3. KI Yöntemiyle Üretilen Membranların Gaz Test Sonuçları

Tablo 4.2’de KI yöntemiyle üretilmiş olan membranların gaz test sonuçları verilmiştir. Saf PES membranlarda gaz akı değerleri membran çözeltisi içerisindeki aseton miktarı arttıkça azalmıştır ancak ideal seçicilik değerleri sabit kalmıştır. Akı değerlerinde aseton miktarının artmasıyla kaydedilen azalma kabuk tabakanın daha yoğun hale geldiğini göstermektedir. Membranların içerisine ZIF-8 eklenmesiyle akı değerlerinde önemli bir artış gözlenmiştir.

CO₂/CH₄ için Knudsen seçiciliği 0.6’dır. Kaplanmamış haldeki membranların ideal seçicilikleri Knudsen seçiciliğine yakındır. Bu durum, üretilen membranlarda Knudsen difüzyon mekanizmasının etkin olduğunu göstermektedir. Knudsen difüzyonun 2 ila 50 nm boyutundaki gözeneklerde etkin olan bir difüzyon tipi olduğu bilinmektedir. Bu durum KI yöntemiyle elde edilen membranlarımızın seçici tabakasının nano boyuttaki gözeneklerden oluştuğu işaret etmektedir.

Membranlar PDMS ile kaplandıktan sonra saf PES membranlar için en yüksek ideal seçicilik değerini %29 aseton içeren çözeltiden hazırlanan membran vermiştir. En yüksek akı değeri ise %23 aseton içeren çözeltiden hazırlanmış membranlardan elde edilmiştir (Tablo 4.2 **Error! Reference source not found.**). Bu membranın CO₂ akısı 10.58 GPU CO₂/CH₄ ideal seçiciliği 9.3’dür. NIPS yöntemiyle elde edilen ve en yüksek akı değerine sahip olan

membranlarımız %10 su-%90 IPA çöktirme banyosunda hazırlanan membranlarımızdır. Bu tip membranların CO₂ akısı 0.44 GPU ve CO₂/CH₄ ideal seçiciliği 15.3'dür. Bu iki tip membran karşılaştırıldığında KI ile hazırlandığında membranın CO₂ akısı 24 kat artarken, CO₂/CH₄ ideal seçiciliğinde ise 15.3'den 9.3'e kabul edilebilir bir düşüş görülmüştür.

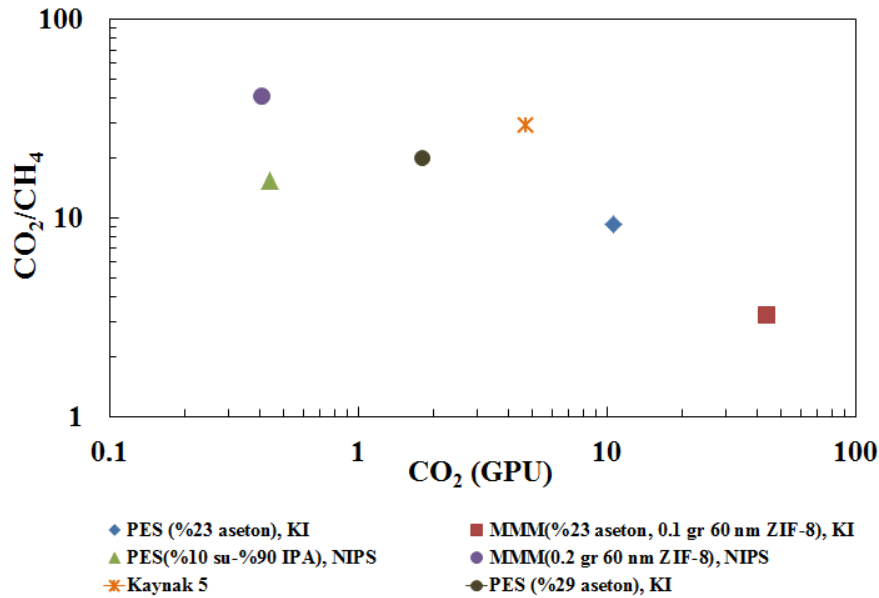
Tablo 4.2. KI yöntemiyle üretilmiş membranların gaz test sonuçları.

Membran Çözültisi Derişimi		Geçirimsilik (GPU)			İdeal Seçicilik		
		H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
Kaplanmamış	%23 Ast-%23 PES-%54 DMF	61.91	22.04	15.57	2.8	4.4	1.6
	%29 Ast-%23 PES-%48 DMF	31.14	13.76	3.77	2.3	8.3	3.7
	%34 Ast-%23 PES-%43 DMF	26.38	9.60	7.52	2.7	3.5	1.3
	%23 Ast-%23 PES-%54 DMF +0.1 gr 60 nm ZIF-8	779	738	380	1.1	2.1	1.9
	%29 Ast-%23 PES-%48 DMF +0.1 gr 60 nm ZIF-8	1157	550	833	2.1	1.4	0.7
PDMS kaplanmış							
	%23 Ast-%23 PES-%54 DMF	18.75	10.58	1.28	1.8	10.6	9.3
	%29 Ast-%23 PES-%48 DMF	3.10	1.81	0.09	1.7	34.4	20.1
	%34 Ast-%23 PES-%43 DMF	1.77	1.16	0.16	1.5	11.1	7.1
	%23 Ast-%23 PES-%54 DMF +0.1 gr 60 nm ZIF-8	84	44	13	1.9	6.2	3.2
	%29 Ast-%23 PES-%48 DMF +0.1 gr 60 nm ZIF-8	46	29	11	1.6	4.0	2.5

KI yöntemiyle elde edilen karışık matrisli membranlar da saf PES membranlar gibi PDMS ile kaplandıktan sonra kabul edilebilir bir ideal seçicilik değerine ulaşmıştır (Tablo 4.2**Error! Reference source not found.**). %23 aseton içeren çözültiden hazırlanan karışık matrisli membranın CO₂ geçirimsiliği 44 GPU ve CO₂/CH₄ ideal seçiciliği 3.2'dir. NIPS yöntemiyle elde edilen karışık matrisli membranlar içerisinde en yüksek geçirimsilik ve ideal seçicilik değerini veren membran %10 oranında 60 nm ZIF-8 ile hazırlanan membrandır. Bu membranın CO₂ geçirimsiliği 0.41 GPU, CO₂/CH₄ ideal seçiciliği 41'dir. Bu iki membran karşılaştırıldığında KI yöntemiyle hazırlanıp PDMS ile kaplandıktan sonra karışık matrisli membranın, CO₂ geçirimsilik değeri 100 kat artarken CO₂/CH₄ ideal seçiciliği 13'de birine düşmüştür. Polimerik membranlarda geçirimsilik ile seçicilik arasındaki ters orantı düşünüldüğünde 100 kat akı artışına karşın ideal seçicilikte görülen düşüş kabul edilebilir bir durumdur.

KI yöntemiyle elde edilen PDMS kaplı membranlar kendi aralarında karşılaştırıldığında (Tablo 4.2), H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 ideal seçicilikleri artarken H_2/CO_2 ideal seçicilik değerlerinin düştüğü görülmüştür. PDMS H_2 'ye kıyasla CO_2 akısı daha yüksek bir polimerdir bu nedenle H_2/CO_2 ideal seçiciliği düşmektedir. Saf PDMS'in CO_2/CH_4 ideal seçiciliği 3'dür. Proje kapsamında üretilen PDMS kaplı PES membranlarda ise CO_2/CH_4 ideal seçicilik değerleri 9.3, 7.1 ve 20.1 olup saf PDMS'in ideal seçicilik değerinden çok yüksektir. Bu da membran içindeki PES kabuk tabakanın gaz geçirgenliğine etkisini göstermektedir.

Şekil 4.9'da verilen ideal seçicilik-geçirimlilik grafiğinde, iki farklı yöntemle (NIPS ve KI yöntemi) ürettiğimiz membranlardan performansı en yüksek olanlar karşılaştırılmıştır. Bu membranlar; NIPS yöntemi için %10 su- %90 IPA banyosunda ürettiğimiz saf PES membran ve saf IPA banyosunda sönümlendirdiğimiz %10 oranında 60 nm ZIF-8 içeren PES/ZIF-8 karışık matrisli membrandır. KI yöntemi için ise %23 aseton-%23 PES-%54 DMF ve %29 aseton-%23 PES-%48 DMF çözeltisinden hazırlanan saf PES membranlar ile %23 aseton-%23 PES-%54 DMF + 0,1 gr 60 nm ZIF-8 çözeltisinden üretilmiş PES/ZIF-8 karışık matrisli membrandır. Aynı grafik üzerinde İsmail vd. tarafından rapor edilmiş olan PES membranların CO_2 geçirimsiği 4.73 GPU ve CO_2/CH_4 ideal seçiciliği 29'dur. %29 aseton içeren çözeltiden KI yöntemiyle ürettiğimiz saf PES membranımızın CO_2/CH_4 ideal seçicilik değeri bu çalışmada raporlanan değere çok yakındır. KI yöntemiyle %23 aseton içeren çözeltiden üretilen saf PES ve ZIF-8/PES karışık matrisli membranlarımızın CO_2 akı değeri ise literatürdeki bu çalışmadan yüksektir.



Şekil 4.9 NIPS yöntemiyle ve KI yöntemiyle üretilen membranların CO_2 akı ve CO_2/CH_4 ideal seçicilik değerleri.

4.3.4. I-KI Yöntemiyle Üretilmiş Membranların Gaz Test Sonuçları

Tablo 4.3'de I-KI yöntemiyle elde edilen membranların gaz test performansları verilmiştir. Polimer filmin kuru faz değişimi süresince ışığa maruz kalmasının daha yoğun bir kabuk tabaka oluşturduğu düşen akı değerleri ve artan ideal seçicilik değerlerinden anlaşılmaktadır. İdeal seçicilik değerlerindeki artış, bu yöntemin membran yüzeyindeki hasarların azalmasını sağladığını göstermektedir.

Tablo 4.3. I-KI yöntemiyle üretilmiş membranların gaz test sonuçları. Işığa maruz kalma süreleri 10 ve 15 dakika

Membran Çözeltilisi Derişimi		Geçirimsizlik (GPU)			İdeal Seçicilik		
		H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
15"	%23 Ast-%23 PES-%54 DMF	6.97	3.16	1.13	2.21	6.17	2.80
	%29 Ast-%23 PES-%48 DMF	11.21	4.86	1.82	2.31	6.15	2.67
10"	%23 Ast-%23 PES-%54 DMF	56.97	24.75	19.46	2.3	2.93	1.27
	%29 Ast-%23 PES-%48 DMF	20.81	8.02	2.77	2.60	7.51	2.90

4.4. Varılan Sonuçlar

Bu bölümde kuru-ıslak (KI) ve ışık altında kuru ıslak (IKI) faz değişim yöntemleriyle aseton/DMF/PES'den üretilmiş asimetric membranların morfolojik yapıları incelenmiş ve gaz geçirgenlik test sonuçları tartışılmıştır. Bu bölümde IKI yöntemiyle hazırlanan membranlarda ışık kaynağı olarak 77 Watt gücünde aydınlatma ampülü kullanılmıştır.

1. %11, %23, %29, %34 olmak üzere dört farklı bileşende aseton içeren membranlar KI yöntemiyle üretilmiştir. Çözeltilideki aseton miktarının artmasıyla membran kalınlığının azaldığı gözlemlenmiştir. Ancak belirgin bir seçici kabuk tabaka görüntüsü elde edilememiştir.

2. IKI yönteminin membranın seçici kabuk tabaka oluşumuna belirgin bir etkisi olduğu saptanmıştır. %23 aseton içeren membran çözeltisinden hazırlanan PES asimetric membranın 10 dakika boyunca aydınlatma ışığına maruz kalması sonucu yaklaşık 150 nm seçici kabuk tabakaya sahip olduğu görülmüştür. 15 dakika aydınlatma ampülüne maruz bırakılan, %29 aseton içeren çözeltiden hazırlana PES mebranın seçici kabuk tabaka kalınlığı yaklaşık olarak 300 nm olarak ölçülmüştür.

3. KI yöntemiyle üretilen membranların içerisine ZIF-8 eklenmesiyle geçirgenlik değerlerinde 40 kat bir artış gözlenmiştir.

4. KI yöntemiyle üretilen membranların CO_2/CH_4 ideal seçicilik değeri 0.7 ile 3.7 arasında değişmektedir. Bu değerler meembran gaz geçiriminde Knudsen tipi yayılımın etkin olduğunu düşündürmüştür.

5. KI yöntemiyle üretilen membranlar PDMS ile kaplanmıştır. PDMS ile kaplanan saf PES membranların CO_2/CH_4 ideal seçicilik değeri 20'ye ulaşırken, karışık matrisli PES/ZIF-8 membranların CO_2/CH_4 ideal seçicilik değerleri ise yaklaşık 3'dür.

6. IKI yöntemiyle elde edilen membranların geçirgenlik değerleri KI yöntemiyle elde edilen membranlarından daha düşüktür. IKI yöntemiyle elde edilen membranların seçicilik değerleri ise KI ile üretilen membranlarından daha yüksektir. Polimer filmin kuru faz değişimi süresince ışığa maruz kalmasının daha yoğun bir kabuk tabaka oluşturduğu düşen akı değerleri ve artan ideal seçicilik değerlerinden anlaşılmaktadır.

5. İNCE FİLM ASİMETRİK PI ve PI/ZIF-8 MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

5.1. Giriş

Bu bölümde asimetrik gözenekli PI membranların farklı üretim yöntemleri, bu membranların farklı üretim yöntemleriyle hazırlanmasından kaynaklı olarak değişen morfolojik yapıları ve membranların geçirgenlik sonuçları anlatılmıştır.

Bölüm 5.1’de asimetrik PI membranların üretim yöntemleri anlatılmıştır. Asimetrik PI membranlar için iki farklı üretim yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemlerden ilki ışık altında kuru ıslak faz değişimi yöntemidir ve I-KI olarak kısaltılmıştır. Bu yöntemde 250 Watt gücünde infrared ampül kullanılmıştır. Böylece kuru faz değişimi süresince polimer tabakasını infrared yardımıyla yoğunlaştırarak ıslak faz değişimine daha kararlı girmesi amaçlanmıştır. Sonuç olarak hasarsız bir gözeneksiz seçici kabuk tabaka yaratmak hedeflenmiştir. İkinci üretim yöntemi ise buharda faz değişim yöntemidir. Bu yöntem de membran kuru faz değişimi süresince infrared ışığına maruz bırakılmıştır. Faz değişimi %80 nemli havada membranın bekletilmesiyle sağlanmıştır.

Bölüm 5.2’de bu iki farklı yöntemle ve farklı sürelerde infrared ışığına maruz bırakılarak hazırlanmış membranların morfolojik yapıları incelenmiştir. Membranların kesit alan görüntüleri QUANTA 400F Field Emission SEM marka taramalı elektron mikroskopu ile elde edilmiştir. Membranların tüm kesit alanları 1000 büyütme ile incelenirken, seçici gözeneksiz kabuk tabaka kısımları 50 000 büyütme ile incelenmiştir.

Bölüm 5.3’de ise üretilen membranların gaz geçirgenlik test sonuçları incelenmiştir. Gaz geçirgenlik testlerinin yapıldığı test düzenekleri sabit hacimli-değişken basınçlı test sistemleridir. Bu sistemlerin ayrıntıları deneysel yöntemler bölümünde ayrıntılarıyla anlatılmıştır. Test için yüksek saflıkta H₂, CO₂ ve CH₄ gazları kullanılmıştır. Membranın bu saf gazlar için geçirgenlik değerlerinin orantıları ideal seçicilik değerlerinin hesabında kullanılmıştır.

5.2. Deneysel Yöntemler

5.2.1. Malzemeler

Membranların üretiminde polimer olarak Alfa Easer marka 62929-02-06 kodlu toz halde poliimid (PI) kullanılmıştır. Parlama noktası 93 °C, erime noktası 300 °C’den büyüktür. Özkütlesi 1.2 g/cm³ ve camsı geçiş sıcaklığı 305 °C derecedir. Polimer çözücüsü olarak uçucu ve uçucu olmayan olmak üzere iki tip polimer çözücüsü kullanılmıştır. Uçucu olmayan çözücü

olarak aprotik bir çözücü olan N,N-Dimetilformamide (Sigma-Aldrich, DMF) tercih edilmiştir. Çözücünün safsızlığı 99%'dan fazladır ve kaynama sıcaklığı yaklaşık olarak 153 °C. Uçucu olan çözücü olarak ise MERK marka tetrahydrofuran (extra saf EMPLURA) kullanılmıştır. Safsızlığı %99'dan fazladır ve 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) ile stabilize edilmiştir. Kaynama sıcaklığı atmosferik basınç da 65 °C derecedir. Çözücü-olmayan kimyasal saf su kullanılmıştır.

ZIF-8 sentezi için çinko kaynağı olarak Across marka çinko nitrat hegzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 98%), çözücü olarak metanol (Sigma-Aldrich, 98%) ve bağlayıcı olarak 2-metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, Sigma-Aldrich, 99%) kullanılmıştır.

5.2.2. ZIF-8 Sentezi

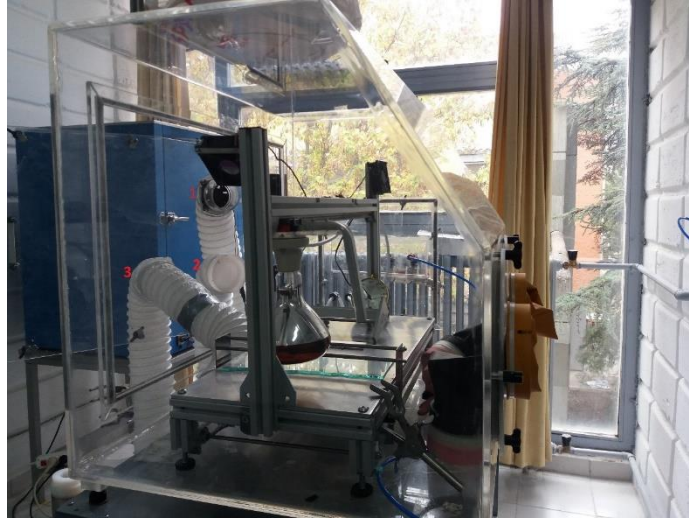
Çalışmalarımızda 60 nm ZIF-8 kristalleri kullanılmıştır. 60 nm ZIF-8 sentezi için, 2.4 g çinko nitrat hegzahidrat ve 90.4 g metanol çözeltisi ile 5.3 g 2-metilimidazol ve 90.4 g metanol çözeltisi hızlıca karıştırılmıştır. Elde edilen bu yeni çözeltinin molar derişimi ($\text{Zn}+2:7.9\text{Hmim}:695\text{MeOH}$)'dır. Bir saatlik oda sıcaklığında 300 rpm'de gerçekleşen kristalinizasyonun ardından 60 nm ZIF-8 kristalleri sentrifüjle reaksiyon çözeltisinden ayrılmıştır ve saflaştırmak amacıyla MeOH ile yıkanmıştır.

ZIF-8 kristallerinin membran çözeltisi içerisinde kullanılabilir kılmak amacıyla farklı yöntemler denenmiştir. Bu yöntemlerden ilki MEOH ile yıkanmış olan ZIF-8 kristallerinin önce 80 °C sonra 180 °C derecede yüksek sıcaklıkta safsızlıkları yakarak saf ve gözenekleri aktifleştirilmiş ZIF-8 kristalleri haline getirmektir. Ancak bu yöntemle hazırlanan ZIF-8 kristalleri membran içerisinde yer yer topaklanmıştır. Bu topaklanmaları engel olmak ve daha homojen bir dağılım sağlamak amacıyla geliştirilen ikinci yöntem de ise sentezlenen ZIF-8 kristalleri yüksek sıcaklıkta kurutulmak yerine membran çözücüsü olan DMF ile iki kez yıkanarak safsızlıklarından arındırılmış ve gözenekleri açılmıştır.

5.2.3. Membranların Üretilmesi

Saf PI'dan oluşan film membran çözeltisi için 4 gr THF, 9.5 gr DMF ve 4 gr PI'dan oluşan homojen polimer çözeltisi hazırlanmıştır. İlk olarak 4 gr THF ve 9.5 gr DMF karıştırılmış daha sonra bu çözücü karışımına birer gram PI dört seferde eklenmiştir. Çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılarak polimerin çözünmesi sağlanmıştır. Her PI eklenmesi öncesinde ve sonrasında polimer çözeltisi on dakika boyunca ultrasonik banyoda ultrasonik ses dalgasına maruz bırakılarak gazsızlaştırılmış ve topaklanan polimerin dağılması hızlandırılmaya çalışılmıştır. Polimer tamamen çözülerek homojen bir çözelti elde edildikten sonra çözelti bir gece dinlendirilerek gazsızlaştırılmıştır.

Membran dökümü için Şekil 5.1’de görülen iklimlendirme kabini kullanılmıştır. İklimlendirme kabini yaklaşık kırk litre hacminde olup içerisinde otomatik film aplikatörü ve 250 Watt gücünde bir infrared ampul barındırmaktadır. Kapak kısmında üç adet tahliye çıkışı bulunmaktadır. Birinci tahliye çıkışı kabin içerisindeki çözücü buharının tahliyesi için kullanılmaktadır. Diğer iki çıkış ise kabinin içerisindeki havanın nemini ayarlayabilmek için tasarlanmıştır. Üç numaralı tahliye borusuyla kabinin içerisindeki hava bir fan yardımıyla emilmekte ve aktive edilmiş zeolit dolgulu kolondan geçirilerek kurutulmakta ve tekrar iki numaralı tahliye çıkışından bu kuru hava kabine beslenmektedir. Kabin nemlendirilmek istenildiğinde ise fan yardımıyla kabinden emilen hava içerisinde 100 °C derecede 700 ml su bulunduran bir kolondan geçirilerek nemlendirilmekte ve tekrar kabine beslenmektedir. İklimlendirme kabini proje kapsamında ekibimiz tarafından tasarlanmış ve imal ettirilmiştir.



Şekil 5.1. İklimlendirme kabini

İklimlendirme kabini istenilen nem değerine getirildikten sonra membran çözeltisi otomatik film aplikatörü yardımıyla 500 µm kalınlığında film şeklinde cam yüzeye dökülmüştür. Daha sonra polimer film kuru faz değişimi süresince infrared ışığa maruz bırakılmıştır. Infrared ışık kaynağı 250 Watt gücünde General Elektrik marka bir ampuldür. Kuru faz değişimi süresince membranın infrared ışığa maruz bırakılmasındaki amaç uçucu çözücünün buharlaşmasını hızlandırarak seçici gözeneksiz kabuk tabakanın kalınlığını kontrol etmek ve hasarsız bir şekilde üretmektir. Kuru faz değişiminin ardından polimerik film kabinden çıkarılarak ıslak faz değişimini tamamlamak amacıyla 500 ml sudan oluşan bir banyonun içerisine daldırılmaktadır. Çözücü maddeyi polimerden temizlemek için katılaştıran membran bir gece suda bekletilmiş, bir gece 120 °C vakumlu fırında kurutulmuştur.

Karışık matrisli membran üretmek için THF-DMF çözücüsünün içerisine polimerin kütlege %5’i oranında ZIF-8 kristalleri eklenmiştir. ZIF-8 kristallerinin topaklanmasına engel olmak

amacıyla ZIF-8 tavlardan, DMF ile yıkandıktan sonra katılmıştır. Bir gece manyetik karıştırıcıda homojenize edilen çözeltinin içerisinde daha sonra birer gram PI dört seferde eklenmiştir. Diğer bütün işlemler saf polimer film membranın dökümünde olduğu gibidir.

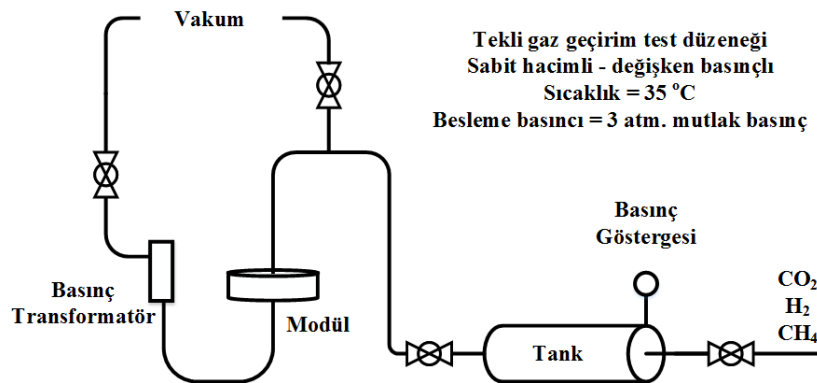
5.2.4. Film Membranların ve ZIF-8 Kristallerinin Karakterizasyonu

Membranların ve ZIF-8'in morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Testler ODTÜ Merkez Laboratuvarında yapılmıştır. Kullanılan QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskopunun çözünürlüğü 1.2 nm'dir. Membran film numuneler altın paladyumla kaplandıktan sonra 30 KV voltaj değerinde görüntülenmiştir.

ZIF-8 malzemesinin kristal faz tanımlaması X-ışını kırınım ölçeri (XRD, Philips PW 1840) kullanılarak yapılmıştır. Cihazda Ni filtreli Cu-K dedektör bulunmaktadır. Tarama hızı saniyede 0.05 derecedir. Voltaj 30 kV, akım 24 mA'dır. ZIF-8'in kristalinitesi 7.44, 10.48, 12.90, 14.87, 16.63 ve 18.24 Bragg açılarında görülen altı karakteristik tepe noktasına göre belirlenmiştir.

5.2.5. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

Hazırlanan film membranların gaz geçirgenlikleri Şekil 5.2'de gösterilen sistemle ölçülmüştür. Sabit hacimli hücre olarak bilinen bu test düzeneğinde membranın bir tarafı yüksek basınçta gaz (2.93 atm gösterge basıncı) ile doldurulmuştur diğer tarafı ise testin başlangıcında vakum altındadır (3 Torr absolute basınç). Deney düzeneği besleme kısmı ve süzöntü kısmı olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Besleme kısmın hacmi yaklaşık 1 litre iken süzöntü kısmının hacmi yaklaşık olarak 11 cm³'dür. Membran hücresine yerleştirilen membranın yüzey alanı büyüklüğü yaklaşık olarak 9.6 cm²'dir. Besleme tarafındaki basınçlı gaz vananın açılmasıyla membran hücresinden geçerek süzöntü kısmına ulaşır ve bu kısımda basıncın artmasına neden olur. Yüksek basınç tarafından vakum tarafına geçen gazın sabit hacimde neden olduğu basınç artışı bir basınç ölçer ile zamana karşı izlenerek membranın akısı ve ideal seçicilikler hesaplanmıştır.



Şekil 5.2. Gaz geçirgenlik test sistemi

5.3. Sonuçlar ve Tartışma

5.3.1. Membran Çözültisindeki THF/DMF Oranının Membran Morfolojisine Etkisi

Şekil 5.3'de farklı THF/DMF oranlarında 120 sn. aydınlatma ampülü ışığına maruz bırakılarak I-KI yöntemiyle üretilmiş membranların tüm kesit alanları verilmiştir. Membran çözeltisinin içerdiği çözücüdeki THF/DMF oranının %80'den %17'ye düşmesiyle membran kesit kalınlığı 160 μm 'den 200 μm 'ye çıkmıştır. Çözücü oranındaki değişim faz değişim kinetiğini değiştirerek membran performansına ve morfolojisine etki etmektedir. DMF'nin PI ile etkileşimi THF'nin PI ile etkileşiminden daha güçlüdür. Çözücü olmayan su ile THF'nin etkileşimi ise DMF'ye kıyasla daha zayıftır. Çözücüdeki THF oranı arttıkça su ile çözücünün difüzyonu yavaşladığı için faz değişimi de yavaşlamaktadır. Bunun sonucunda polimerce daha yoğun bir membran tabakası elde edilmektedir. Böylece membranın toplam kalınlığı azalmaktadır.

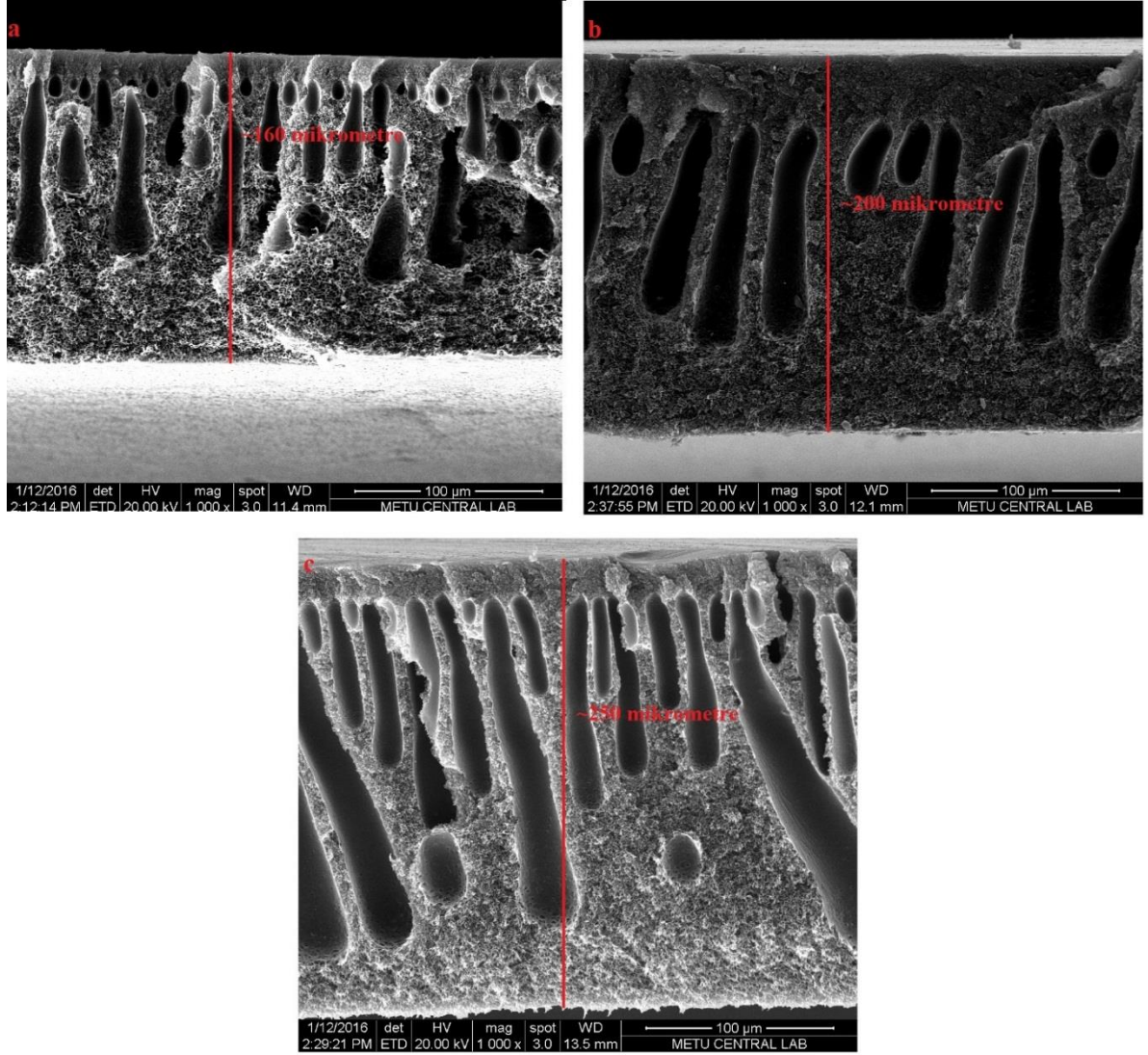
Membranlar yukarıdan aşağıya doğru üç bölümden oluşmaktadır.

1. İnce bir kabuk tabakası,
2. Küçük boyutta ve kapalı gözeneklerden oluşmuş bir geçiş tabakası,
3. Nispeten daha büyük ve parmaklı yapıda yine kapalı gözeneklerden oluşan bir destek tabakası.

Parmaksı yapıdaki büyük gözenekler membranın orta kısmında kümelenmektedir.

Aynı membranların seçici gözeneksiz kabuk tabakalarının SEM görüntüleri Şekil 5.4'de verilmiştir. THF/DMF oranındaki artış toplam kalınlıkta azalmaya neden olurken, seçici gözeneksiz kabuk tabakanın kalınlığının artmasına yol açmıştır. Kuru faz değişimi sırasında hızlıca buharlaşan uçucu çözücü, yoğun bir polimer tabaka oluşturarak hasarsız ve kalın bir seçici tabaka oluşmasını sağlamaktadır. Bu seçici tabakanın varlığı uçucu çözücünün varlığı ile ilişkilendirildiği için uçucu çözücünün miktarının artmasının seçici kabuk tabaka kalınlığını arttırması beklenmektedir. Beklenildiği gibi THF/DMF oranının %17'den %42'ye yükselmesi seçici kabuk tabaka kalınlığını 200 nm'den 250 nm'ye arttırmıştır. %80 THF/DMF oranına sahip membranın ise seçici kabuk tabakası yaklaşık 900 nm'dir.

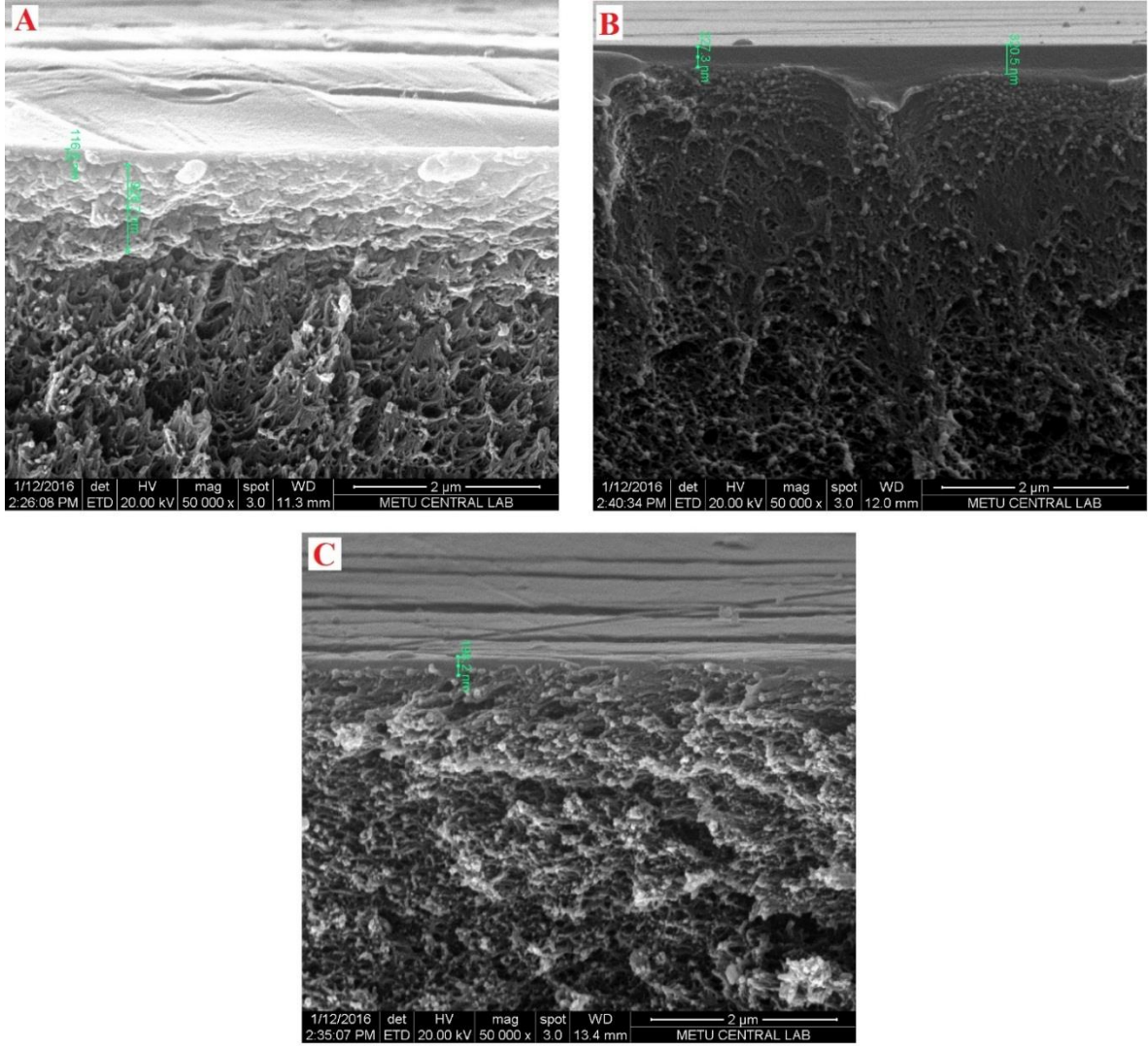
SEM görüntüleri incelenerek hazırlanan Tablo 5.1'de membranların morfolojik özellikleri listelenmiştir. THF/DMF oranındaki %78 artış toplam kalınlıkta %56 azalmaya neden olurken kabuk tabaka kalınlığında ise %80 artışa neden olmuştur.



Şekil 5.3. Farklı THF/DMF oranlarında hazırlanmış 120 sn ampul ışığında IKI yöntemiyle üretilmiş membranların kesit alanı SEM mikrografları (a) %80 THF/DMF oranı, (b) %42 THF/DMF oranı, ve (c) %17 THF/DMF oranı.

Tablo 5.1. THF/DMF oranının IKI yöntemiyle hazırlanmış asimetrik PI membranların morfolojik yapısına etkisi.

Membran Özellikleri			Yapısal Özellikler		
Işık kaynağı	Kuru Faz değişiminde ışığa maruz kalma süresi (sn)	THF/DMF	Toplam Kalınlı (µm)	İnce Kabuk Tabaka Kalınlığı (nm)	Gözenek Yapısı
Aydınlatma Ampulü	120	0.80	~160	< 1000	Parmaksı + Yuvarlak
		0.42	~200	< 250	
		0.17	~250	< 200	



Şekil 5.4. Farklı THF/DMF oranlarında hazırlanmış 120 sn ampul ışığında I-KI yöntemiyle üretilmiş membranların seçici kabuk tabaka kesit alanı SEM mikrografları (a) %80 THF/DMF oranı, (b) %42 THF/DMF oranı, ve (c) %17 THF/DMF oranı.

5.3.2. I-KI Yönteminde Kullanılan Farklı Işık Kaynaklarının Membran Morfolojisine Etkisi

Kullanılan ışık kaynakları özellikleri şöyledir:

- Aydınlatma ampülü: 70 Watt, 300-700 nm dalga boyunda ışık
- IR ampülü: 250 Watt, 750-1000 nm dalga boyunda ışık

Işık kaynaklarındaki farklılıklar, kuru faz değişimi süresince membran filmin farklı miktarlarda ısınmasına ve farklı oranlarda THF buharlaşmasına neden olmuştur. Bu durum membranın morfolojik özelliklerini de etkilemiştir. Şekil 5.5 (A)'da da I-KI yöntemiyle üretilirken 120 sn IR'a maruz bırakılmış membranın kesit alanı, Şekil 5.5 (B)'de aynı membranın seçici kabuk tabaka kesiti görülmektedir. Şekil 5.5 (C)'de I-KI yöntemiyle üretilirken 120 sn aydınlatma ampulünün ışığına maruz bırakılmış membranın toplam kesit alanı, Şekil 5.5 (D)'de

ise aynı membranın seçici kabuk tabaka kesiti verilmiştir. SEM mikrograflarına göre aydınlatma ampülü yerine IR kullanılması membran toplam kesit kalınlığını 200 μm 'den 185 μm 'ye düşürürken; seçici kabuk tabaka kalınlığını 250 nm'den 350 nm'ye çıkarmıştır. Bunun nedeni IR'ın çok daha fazla enerji vererek daha fazla çözücü buharlaştırması ve membran çözeltisindeki polimer yoğunluğunu arttırmasıdır. Islak faz değişimine daha yoğun bir polimer tabaka ile giren membran çözeltisi, yoğunluğu fazla kalınlığı nispeten daha az bir membran tabakası oluşturmuştur. Seçici kabuk tabaka kalınlığı da buharlaşan THF miktarıyla orantılı olarak artmıştır.

5.3.3. IR Işığın Maruz Kalma Süresinin Membran Morfolojisine Etkisi

Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 farklı sürelerde IR'a maruz bırakılarak hazırlanmış membranların tüm kesit ve seçici kabuk tabaka kesit SEM mikrograflarını göstermektedir. A, B, C, D, E, F sırasıyla 0, 20, 40, 60, 120 ve 240 sn IR sürelerine maruz kalmış membranlara aittir. Membranların tüm kesit alanları incelendiğinde (Şekil 5.6) IR'a maruz kalma süresi 0, 20, 40, 60, 120 sn olan membranlarda aşağıdaki özellikler görülmüştür.

Tüm membran kalınlığı 185 - 250 μm arasında değişmektedir. Membranlar parmaklı ve yuvarlak olmak üzere iki farklı yapıda gözenek tipinden oluşmaktadır.

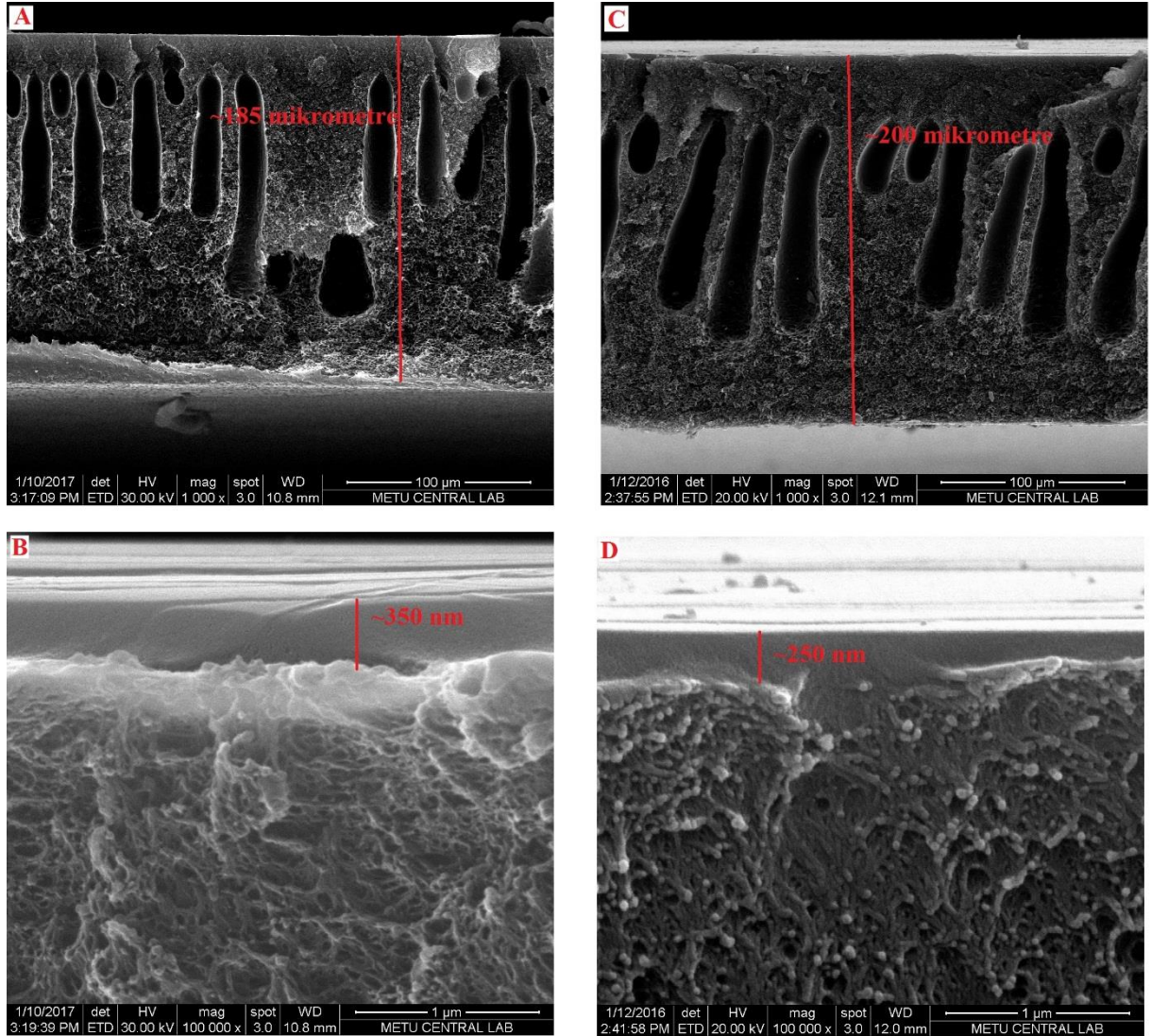
- Yuvarlak gözenekler kabuk tabakaya yakınlıkla küçülmektedir.
- Parmaklı yapıdaki gözenekler, bu kabuk tabakaya yakın küçük gözeneklerin hemen bitiminde kümelenmektedir.
- Parmaklı yapıdaki gözeneklerin bitiminde yer alan yuvarlak gözenekler, kabuk tabakaya yakın olan gözeneklerden daha büyüktür.

IR'a maruz kalma süresi 240 sn'ye ulaştığında membran tüm kesit alanının ortasında kümelenen parmaklı yapıdaki gözeneklerin yerini yuvarlak gözeneklere bıraktığı görülmüştür.

Şekil 5.7'da membranların seçici kabuk tabaka kısımlarına yakından bakıldığında zaman kabuk tabakanın hemen altında yer alan küçük gözeneklerin kapalı olduğu görülmüştür. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de incelenen SEM görüntülerinin sonuçları Tablo 5.2'de listelenmiştir. IR'a maruz kalma süresi 0 - 60 sn arasında değişirken membranın hem tüm kesit kalınlığı hem de kabuk tabaka kalınlığı aşağıdaki şekilde değişkenlik göstermiştir. IR'a maruz kalmadığında seçici kabuk tabaka kalınlığı 60 nm'dir. IR'a maruz kalma süresi arttıkça kalınlık artmaktadır. IR'a maruz kalma süresi 20 - 60 sn arasında değişirken seçici kabuk tabaka kalınlığı dalgalanma göstermektedir. 20 sn'de 180 nm'yi bulurken 40 sn'de tekrar 120 nm'ye düşmüş, 60 sn'de ise bu kalınlık 160 nm olarak ölçülmüştür.

Beklenen eğilim IR'a maruz kalma süresinin artmasıyla seçici kabuk tabaka kalınlığının artması ve tüm membran kalınlığının azalmasıdır. Çünkü IR'a maruziyet sonucu azalan çözücü miktarı polimer tabakasının yoğunlaşmasını sağlar. Ayrıca yoğunlaşmış polimer tabakası ıslak

faz değişimi sırasında daha kalın bir gözeneksiz seçici tabaka ve makro gözeneklerden arınmış küçük gözeneklerden oluşan bir destek tabaka oluşturur.



Şekil 5.5. İKİ yöntemiyle IR kullanılarak üretilmiş membranın toplam kesit alanı (A), ve seçici kabuk tabaka kesiti (B) SEM mikrografları. İKİ yöntemiyle aydınlatma ampülü kullanılarak üretilmiş membranın toplam kesit alanı (C), ve seçici kabuk tabaka kesiti (D) SEM mikrografları. Her iki membran da %42 THF/DMF oranına sahiptir.

Sonuçlarımızın 0 - 60 sn arasında beklenen eğilimin dışında dalgalanmalar göstermesi, membran morfolojisine etki eden başka faktörlerin de olduğunu ve bu kısa IR maruziyeti sırasında bu faktörlerin birbirlerine baskın gelemeyerek dalgalanmalara neden olduğunu göstermektedir.

IR'a maruziyet sırasında polimer çözeltisi yoğunlaşmakla kalmaz aynı zamanda sıcaklığı da artar. Sıcaklığı artan polimer tabakası genişerek hacimce daha büyük bir membran

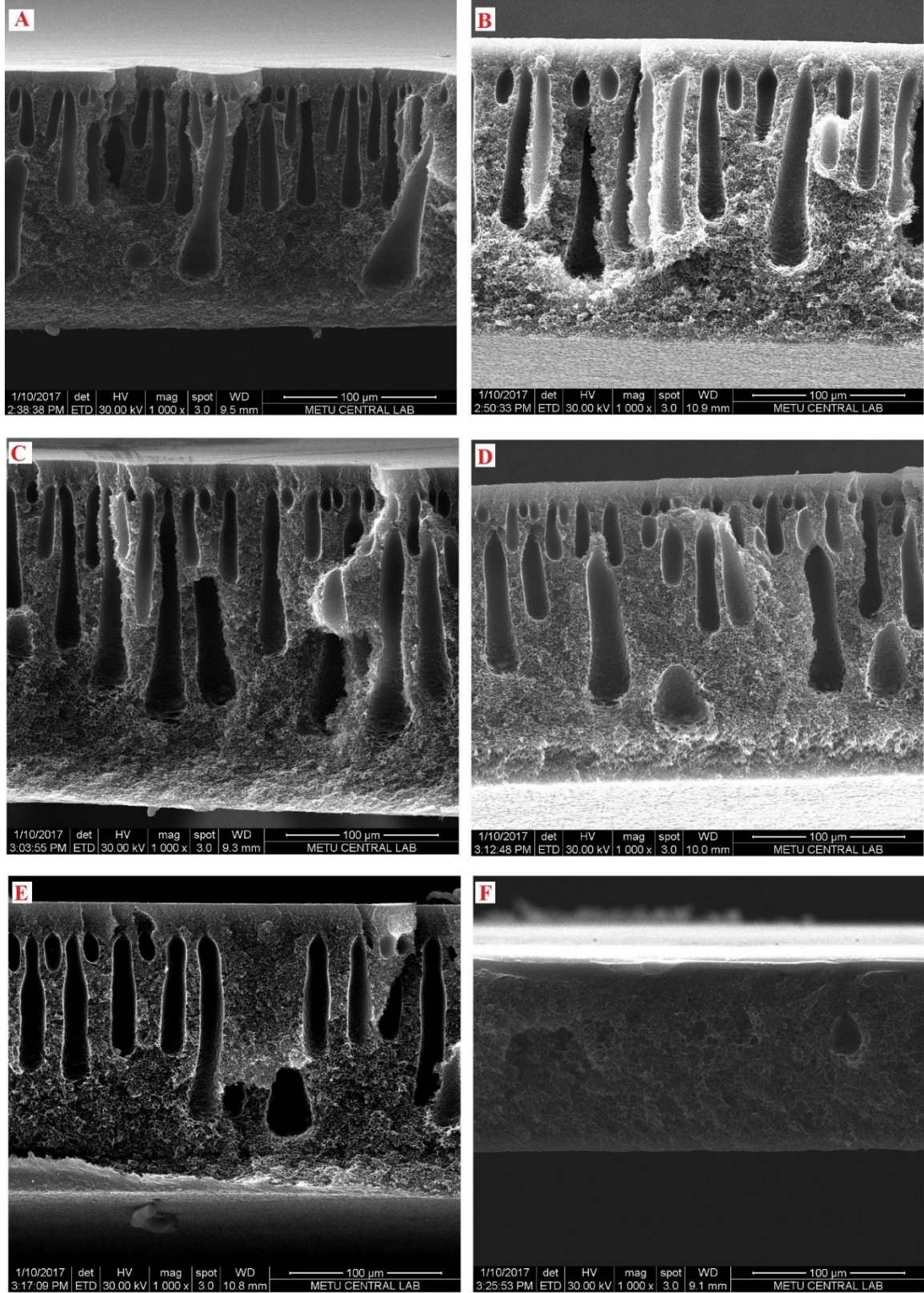
tabakası oluşturabilir. Ayrıca ıslak faz değişimine sıcaklığı artmış olarak giren polimer filmde DMF ile suyun difüzyonu hızlanmaktadır. Sonuçta oluşan membran tabakası görece daha büyük gözeneklere sahip olduğu için kalınlaşır.

IR'a maruziyet süresi kısaldıkça yukarıda bahsedilen farklı parametreler birbirlerine üstün gelemedikleri için membranın morfolojik yapısında beklenen eğilim net olarak gözlemlenmemiştir.

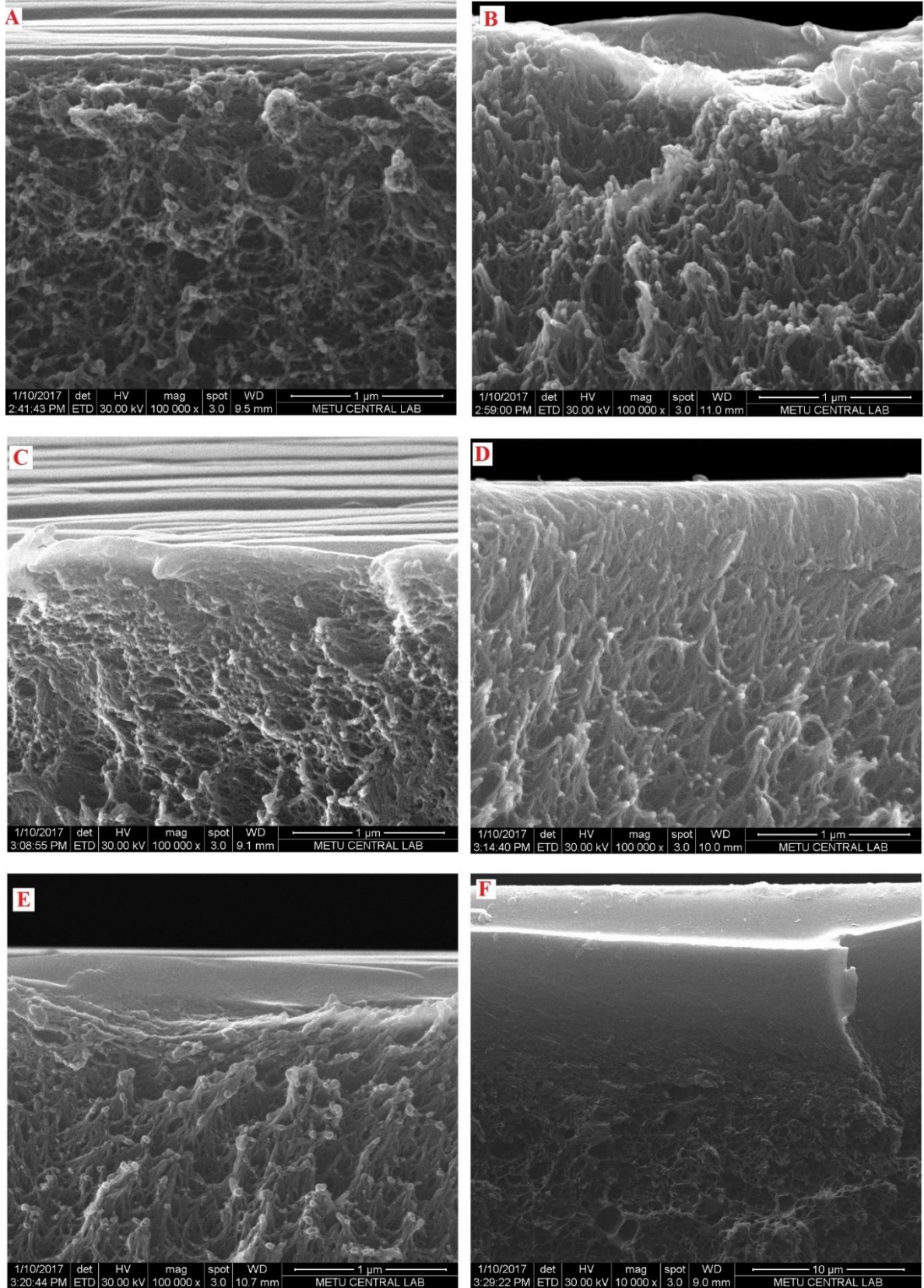
Ancak IR süresi 120 sn'yi aştığında IR'ın etkisi baskın hale gelmiştir. 240 sn IR maruziyeti sonucunda seçici kabuk tabaka kalınlığı 60 nm'den 10 μm 'ye çıkmıştır. Tüm membran kalınlığı ise 170 μm 'den 125 μm 'ye düşmüştür. Membranın çözücü uçurma yönteminde olduğu gibi 1 μm 'den daha kalın bir seçici gözenek tabakaya sahip olmasını sağlamıştır.

Tablo 5.2. IR'a maruz kalma süresinin IKI yöntemiyle hazırlanmış asimetrik PI membranların morfolojik yapısına etkisi.

Membran Özellikleri			Yapısal Özellikler			
Membran Çözültüsü	Nem	IR'a maruz kalma süresi (sn)	Toplam Kalınlık (μm)	Geçiş Tabaka Kalınlığı (μm)	Seçici Tabaka Kalınlığı (nm)	Gözenek Yapısı
(%42 THF/DMF oranı)	% 80	0	~170	~10	~60	Parmaksı + Yuvarlak
		20	~200	< 17	~180	
		40	~250	~15	~120	
		60	~ 200	~12	~160	
		120	~ 185	~18	~ 350	
		240	~ 128	-	~ 10000	Yuvarlak



Şekil 5.6. Farklı sürelerde IR'a maruz kalmış IKI yöntemiyle %80 nem ortamında hazırlanmış membranların toplam kesit alanlarının SEM mikrografları. (A) 0 sn, (B) 20 sn, (C) 40 sn, (D) 60 sn, (E) 120 sn, (F) 240 sn.



Şekil 5.7. Farklı sürelerde IR'a maruz kalmış IKI yöntemiyle %80 nem ortamında hazırlanmış membranların seçici kabuk tabaka SEM mikrografları. (A) 0 sn, (B) 20 sn, (C) 40 sn, (D) 60 sn, (E) 120 sn, (F) 240 sn.

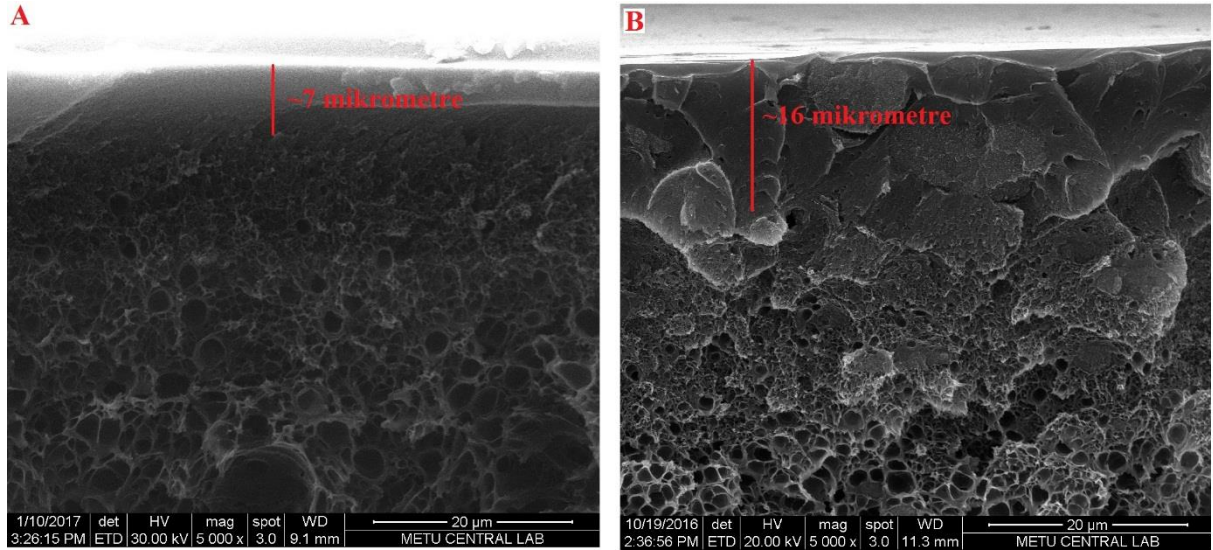
5.3.4. ZIF-8'in Membran Morfolojisine Etkisi

Şekil 5.8'de 240 sn IR'a maruz bırakılmış IKI yöntemiyle üretilmiş saf PI (A) ve yine aynı yöntemle üretilmiş %5 oranında 60 nm ZIF-8 içeren karışık matrisli PI membranının (B) seçici kabuk tabaka kesit alanı SEM mikrografları verilmiştir. %5 oranında ZIF-8'in varlığı aşağıdaki etkilere neden olmuştur.

- Seçici kabuk tabaka kalınlığını 7 μm 'den 16 μm 'ye artmıştır.
- Gözenek boyutlarının küçülmüştür.

ZIF-8 içeren çözeltiler hazırlanırken ZIF-8 içeren membran çözeltisinin saf polimer çözeltisinden daha viskoz olduğu gözlemlenmiştir. Viskoz çözeltilerin ıslak faz değişimini yavaşlatarak gözenek yapısında küçülmelere ve yoğun membran tabakasına neden olduğu bilinmektedir. SEM mikrograflarından elde edilen görüntüler ZIF-8'in poliimid için de benzer bir etki gösterdiğini doğrulamaktadır.

ZIF-8'in ikincil bir etkisi ise polimer zincirini katılaştırması (rigidified) ve polimerin dizilim özkütlesini (packing density) artırmasıdır. Böylece, polimer faz değişim üçgeninde termodinamik olarak daha kararlı duruma gelmektedir. Bu da gözenek boyutlarını küçültüp kapalı hale getirmiştir.

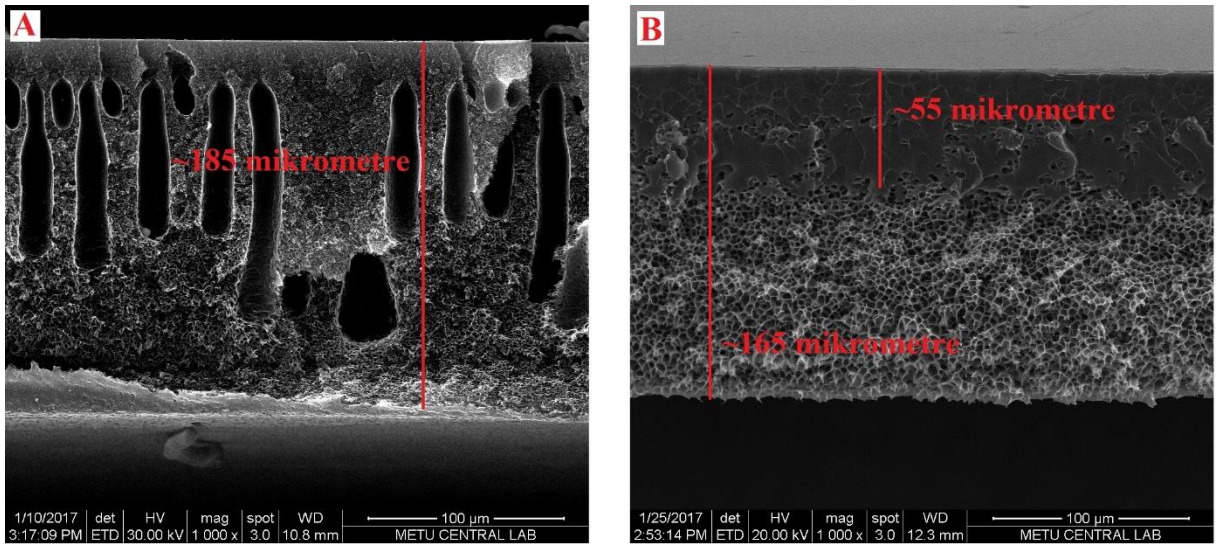


Şekil 5.8. (A) 240 sn IR'a maruz bırakılmış IKI yöntemiyle üretilmiş saf PI asimetrik membran. (B) 240 sn IR'a maruz bırakılmış IKI yöntemiyle üretilmiş %10 60 nm ZIF-8 içeren asimetrik PI karışık matrisli membran.

5.3.5. Buharda Faz Değişim Yönteminin Membran Morfolojisine Etkisi

Şekil 5.9 I-KI yöntemiyle üretilen ve buharda üretilen membranların morfolojik yapılarını karşılaştırmaktadır. Her iki yöntemde de membranlar cam yüzeye döküldükten sonra 120 sn süreyle IR ışığına maruz bırakılmışlardır. Membranın %80 nemli buharda üretilmesiyle membran yapısında görülen parmaklı gözenekler tamamen yok olmuş ve yerini yuvarlak gözeneklere

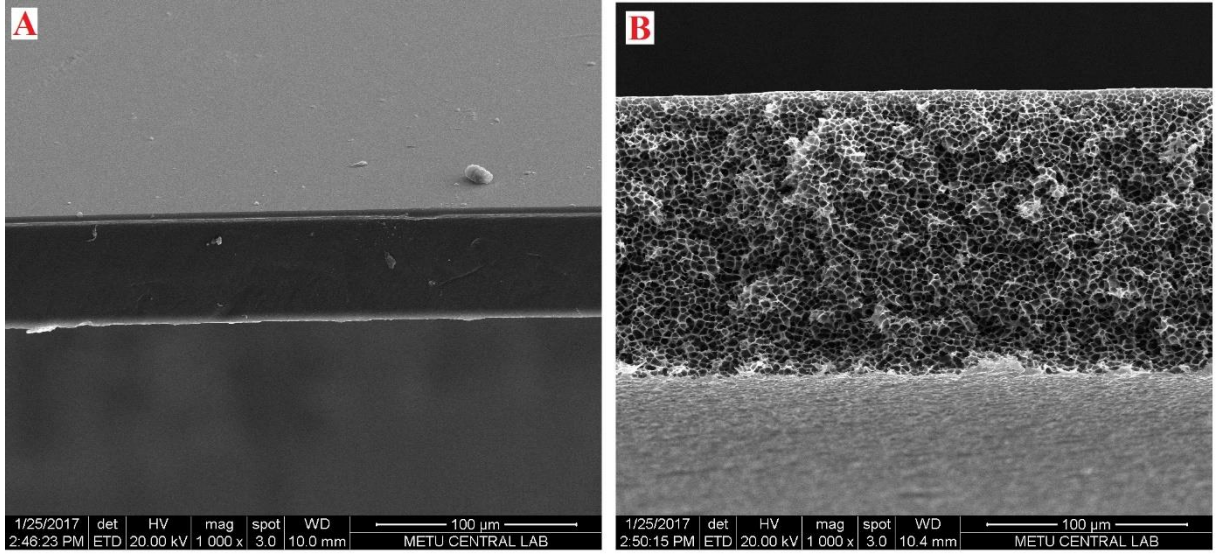
bırakmıştır. Islak faz değişimi, polimer-çözücü ve çözücü olmayan maddenin aşırı doygunluk kısıtı eğrisini izleyerek ayrışmasıyla (spinodal decomposition) gerçekleşirken, çözücü olmayan buharda faz değişimi çekirdeklenme büyümesi (nucleation growth) ile gerçekleşir. Islak faz değişiminde birbirine bağlı büyük gözenekler oluşurken, buharda faz değişiminde birbirinden bağımsız, kapalı ve küçük gözenekler oluşmaktadır. I-KI yöntemiyle üretilen membranın seçici kabuk tabaka kalınlığı yaklaşık 350 nm iken (Şekil 5.5-B), buharda faz değişimiyle elde edilen membranın seçici kabuk tabaka kalınlığı yaklaşık 55 μm olarak ölçülmüştür. Çekirdeklenme büyümesiyle gerçekleşen faz değişimi arkasında simetrik gözenekler bırakır. Buharda faz değişimiyle ürettiğimiz membranın (Şekil 5.9-B) yapısında gördüğümüz bu asimetri IR'a maruz kalmaktan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.9. (A) 120 saniye IR'a maruz bırakılmış IKI yöntemiyle üretilmiş saf PI asimetrik membran. (B) 120 saniye IR'a maruz bırakılmış ve %80 nemli buharda üretilmiş saf PI asimetrik membran.

5.3.6. Buharda Faz Değişimi Sırasında IR'a Maruz Kalmanın Membran Morfolojisine Etkisi

Şekil 5.10'de buharda faz değişimi yöntemiyle üretilmiş membranın 240 saniye IR'a maruz kalan kısmının (A) ve IR'a maruz bırakılmamış kısmının (B) SEM mikrografları verilmiştir. IR maruziyeti nemli havanın polimerce soğurulmasına izin vermemiştir. IR, bu kesime ısı vererek çözücünün tamamen buharlaşmasını sağlamış böylece gözeneksiz simetrik ve yaklaşık 50 μm kalınlığında bir membran tabakası oluşturmuştur. IR'a maruz kalmayan polimer tabakası ise nemli havayı soğurmuştur. Bu kısımda nemli havanın soğurulmasıyla çekirdeklenme büyümesi başlamış ve simetrik gözenekli yaklaşık 165 μm kalınlığında süngerimsi bir membran tabakası oluşmuştur. Belirgin bir seçici gözeneksiz kabuk tabaka görülmemektedir.



Şekil 5.10. Buharda faz değişimi yöntemiyle üretilmiş membranın IR ışığına maruz kalan kısmı (A), ve IR ışığına maruz bırakılmamış kısmı (B).

5.3.7. Membran Çözeltilisindeki THF/DMF Oranının Membranın Gaz Geçirgenliğine Etkisi

Tablo 5.3'de farklı THF/DMF oranlarında hazırlanmış aydınlatma ampülü kullanılarak İKİ yöntemiyle üretilmiş membranların H_2 , CO_2 ve CH_4 geçirgenliği ile ideal seçicilik değerleri listelenmiştir. THF/DMF oranının 0.17'den 0.80'e artmasıyla;

- H_2 geçirgenliği 29.28 GPU'dan 2.94 GPU'ya,
- CO_2 geçirgenliği 5.68 GPU'dan 0.81 GPU'ya,
- CH_4 geçirgenliği 2.57 GPU'dan 0.011 GPU'ya

düşmüştür. Bunların sonucunda,

- CO_2/CH_4 ideal seçiciliği 33 kat,
- H_2/CH_4 ideal seçiciliği ise 23 kat

artmıştır.

Membranların gaz geçirimlilik performanslarıyla morfolojik yapılarındaki özellikler uyumludur. En kalın seçici kabuk tabaka kalınlığına sahip %80 THF/DMF çözücü oranıyla hazırlanmış membran en düşük gaz geçirgenlik değerlerine ve en yüksek gaz ideal seçicilik değerine sahiptir.

Seçici kabuk tabaka kalınlığı arttıkça kütle geçiş direnci de artarak membran geçirgenliğinde düşüşe neden olmuştur. Fakat seçici kabuk tabaka kalınlığındaki artış oranıyla CO_2 ve CH_4 geçirgenlik değerlerindeki azalış oranı aynı değildir. THF/DMF oranının %17'den %80'e çıkmasıyla seçici kabuk tabaka kalınlığı %80 oranında artmıştır (200 nm'den 1000 nm'ye). Ancak CO_2 geçirgenliği %86 ve CH_4 geçirgenliği %99.6 azalmıştır. Bu nedenle, CO_2/CH_4 seçiciliği %97 oranında artmıştır.

Oranlardaki farklılık, membran performansına seçici kabuk tabaka kalınlığından kaynaklanan kütle geçiş direnci dışında da etki eden faktörler olduğunu düşündürmüştür. Bölüm 5.2'de de açıklandığı gibi, THF/DMF oranındaki artış faz değişim sürecisini yavaşlatarak (delayed demixing) membran tabakasının daha ince ama yoğun olmasını sağlamıştır. Ayrıca yoğun polimer tabakası da küçük ve kapalı gözenekleri sayesinde gaz geçişine direnç göstermiş ve seçicilik değerlerinde artışa neden olmuştur.

Tablo 5.3 THF/DMF oranının membranın geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi.

Membran Özellikleri			Geçirimsizlik (GPU)			Seçicilik		
Işık Kaynağı	Kuru Faz Değişiminde Işığa Maruz Kalma Süresi (sn)	THF/DMF	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
Aydınlatma Ampülü	120	0.17	29.28	5.68	2.570	5.20	2.20	11.4
		0.42	9.41	2.32	0.088	4.10	26.36	106.9
		0.80	2.94	0.81	0.011	3.62	73.63	267.3

5.3.8. Kullanılan Işık Kaynağının Membran Geçirgenlik ve Seçiciliğine Etkisi

Bölüm 5.2.2'de incelendiği gibi I-KI yönteminde aydınlatma ampülü yerine IR kullanılması verdiği enerji miktarının fazlalığı ve ışık dalga boyunun uzunluğu nedeniyle daha kalın bir seçici kabuk tabaka oluşmasını sağlamıştır (~%29 daha kalın). IR ve aydınlatma ampülü kullanılarak hazırlanan membranların gaz geçirgenlik ve ayırım performansları Tablo 5.4'de verilmiştir. Kalınlaşan seçici kabuk tabaka, kütle geçiş direncini artırarak membranın geçirgenliğini düşürmüş ve seçiciliğini artırmıştır. Aynı oranlarda THF içeren ve aynı süre kuru faz değişimine tabi tutulmuş membranlarda, aydınlatma ampülü yerine infrared ampül kullanılmasıyla;

- H₂ geçirgenliği ~%49,
- CO₂ geçirgenliği ~%39,
- CH₄ geçirgenliği ise ~%37.5

oranında düşmüştür.

Seçici kabuk tabaka kalınlığındaki artış oranı ile gaz geçirgenliklerindeki azalma oranı aynı olmamıştır. Bu durum membranın seçici kabuk tabaka kalınlığına ek olarak kapalı gözeneklerden oluşan geçiş tabaka kalınlığının da kütle geçişine direnç gösterdiği yönündeki tahminleri kuvvetlendirmiştir.

Polimerik membranlar da geçirgenlik değeri düştükçe ideal seçicilik değerlerinin yükselmesi beklenir. Ancak membranların gaz ayırım performansı incelendiğinde CO₂/CH₄ ideal seçiciliği fazla bir değişim göstermezken H₂/CH₄ ve H₂/CO₂ ideal seçicilik değerlerinin sırasıyla 106.9'dan 86.2'ye ve 4.10'dan 3.36'ya düşmüştür. Seçicilik değerlerindeki bu

düşüşün nedeni diğer gazlara kıyasla H_2 geçirgenliğindeki daha fazla düşüştür. Aydınlatma ampülü kullanılarak hazırlanan membran IR kullanılarak hazırlanan membrana göre daha gözenekli bir yapı oluşturmuş ve H_2 moleküler çapının küçüklüğü nedeniyle membrandaki gözeneklerin çapından ve sayısından daha fazla etkilenmiş olabilir.

Tablo 5.4. IR ve Aydınlatma Ampülü Kullanımının Membranın Geçirgenliğine ve Seçiciliğine Etkisi.

Işık Kaynağı	Kuru Faz değişiminde Işığa maruz kalma süresi (sn)	THF/DMF	Geçirgenlik (GPU)			İdeal Seçicilik		
			H_2	CO_2	CH_4	H_2/CO_2	CO_2/CH_4	H_2/CH_4
Aydınlatma Ampülü	120	0.42	9.41	2.32	0.088	4.10	26.36	106.93
Infrared Ampül	120	0.42	4.96	1.47	0.055	3.36	25.63	86.18

5.3.9. IR'a Maruz Kalma Süresinin Membran Geçirgenliğine ve Seçiciliğine Etkisi

Farklı sürelerde IR'a maruz bırakılmış membranların gaz test performansları Tablo 5.5'de listelenmiştir.

- IR'a maruz kalma süresi 10 sn'den daha az olduğu durumlarda
 - H_2 geçirgenliği 3.74'den 8.57 GPU'ya
 - CO_2 geçirgenliği 1.09'dan 2.46 GPU'ya
 - CH_4 geçirgenliği 0.046 GPU'dan 0.129 GPU'ya yükselmiştir.
- 10-60 sn arasında IR'a maruz bırakılmış membranların geçirgenlik değerlerinde dalgalanma görülmektedir.

IR'a maruz kalma süresi 10 sn'den 20 sn'ye çıkarıldığında gazların geçirgenlik değerleri hiç IR'a maruz kalmayan membranın geçirgenlik değerine düşmüştür. IR'a maruz kalma süresi 20 sn'den 60 sn'ye çıkarıldığında ise geçirgenlik değerleri tekrar artmıştır. Bu durumun nedeni membran performansına etki eden birden fazla parametrenin olması ve bu parametrelerin kısa IR maruziyetlerinde birbirlerine üstün gelememeleridir.

IR'a maruz bırakıldığında membran çözeltisindeki THF buharlaşıp daha yoğun bir kabuk tabaka oluşturarak geçirgenlik değerleri düşük membran oluşturmaya çalışmaktadır. IR'a maruziyet nedeniyle nispeten yüksek sıcaklığa sahip olarak ıslak faz değişimine giren membran çözeltisinde çözücü olmayan su ile çözücü DMF daha hızlı yer değiştirir yani faz

değişim hızı artar. Hızlı faz değişimi ise yapısal olarak daha kalın ama görece büyük gözenekli ve daha yüksek geçirgenlik değerine sahip bir membran oluşturmaya çalışır.

IR süresinin kısa olduğu durumlarda bu iki parametre birbirine üstün gelemeyerek membran geçirgenliğinde dalgalanmalar oluşmuştur.

- IR süresinin 60 sn'yi geçtiği durumlarda geçirgenlik değeri kademeli olarak azalmıştır.
- IR maruziyetinin 240 sn olduğu durumda PI membranın geçirgenlik değeri simetrik bir membranın geçirgenlik değerine eşitlenmiştir.

IR maruziyetinin 60 sn'den 240 sn'ye yükselmesiyle

- H₂ geçirgenliği 7.06 GPU'dan 1.94 GPU'ya düşerek %72,
- CO₂ geçirgenliği 1.98 GPU'dan 0.51 GPU'ya düşerek %74,
- CH₄ geçirgenliği ise 0.126 GPU'dan 0.018 GPU'ya düşerek %85 oranında azalmıştır.

Tablo 5.5. IR'a Maruz Kalma Süresinin Membranın Geçirgenliğine ve Seçiciliğine Etkisi.

Işık Kaynağı	Maruz Kalma Süresi (sn)	Geçirgenlik (GPU)			İdeal Seçicilik		
		H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
IR	0	3.74	1.09	0.046	3.43	23.70	81.30
	6.5	8.57	2.46	0.129	3.48	19.07	66.43
	20	4.07	1.18	0.038	3.45	31.05	107.11
	40	6.17	1.78	0.090	3.46	19.78	68.56
	60	7.06	1.98	0.126	3.56	15.71	56.03
	120	4.96	1.47	0.055	3.37	26.73	90.18
	240	1.94	0.51	0.018	3.80	28.33	107.78

5.3.10. Nemin Membran Geçirgenliğine ve İdeal Seçiciliğine Etkisi

Membran hazırlama sürecindeki ortam neminin membran performansına etkisi incelendiğinde iki farklı eğilim görülmüştür.

1. Eğer membran kuru faz değişimine izin vermeden ve IR'a maruz bırakılmadan hazırlanırsa ortam neminin %20 den %80'e çıkarılması sonucu membran geçirgenlik değerleri artmıştır (Tablo 5.6). Özetle;

- H₂ akısı 3.7 GPU'dan 9 GPU'ya;
- CO₂ akısı 1.1 GPU'dan 3.1 GPU'ya
- CH₄ akısı ise 0.041 GPU'dan 0.19 GPU'ya

yükselmiştir. Bunun sonucunda;

- CO₂/CH₄ ideal seçiciliği 23.4'den 16.3'e;
- H₂/CH₄ ideal seçiciliği ise 90.2'den 47.4'e

düşmüştür. Bunun iki nedeni olduğu tahmin edilmektedir.

a. Membranın kuru faz değişimine maruz bırakılmaması nedeniyle seçici kabuk tabakayı oluşturacak polimer tabakasının henüz yoğunlaşmaya fırsat bulamamasıdır. Yeterli yoğunluğa ulaşamayan polimer tabakası seçiciliği düşük ve esnek bir kabuk tabaka oluşturmuş olabilir.

b. Polimer film üzerinde yoğunlaşan su buharının seçici kabuk tabakanın faz değişimini ıslak faz değişiminden önce gerçekleştirerek bu tabakayı inceltmesi ve hatta gözenekli hale getirmesidir.

2. Membranın 20 sn IR'a maruz bırakıldığı durumlarda ise kısmi nemin %20'den %80'e çıkarılmasıyla gaz geçirgenlikleri ve ideal seçicilik değerleri (Tablo 5.6) düşmüştür.

- H_2 geçirgenliği 6.4 GPU'dan 4.1 GPU'ya düşerek %36,
- CO_2 geçirgenliği 1.9 GPU'dan 1.2 GPU'ya düşerek %36.8,
- CH_4 geçirgenliği ise 0.056 GPU'dan 0.047 GPU'ya düşerek %16

oranında azalmıştır. Geçirgenliklerin artmasıyla ideal seçicilik değerleri beklenen eğilimin tersine bir yol izlemiştir. Özetle;

- CO_2/CH_4 ideal seçiciliği 33.8'den 25.5'e düşerek %24.5
- H_2/CH_4 seçiciliği ise 114.8'den 87.2'ye düşerek %24

oranında azalmıştır. H_2 ve CO_2 geçirgenliklerindeki azalma oranı aynı olduğu için H_2/CO_2 ideal seçiciliği etkilenmemiştir. IR'a maruz bırakılan membranın nemli ortamda daha düşük geçirgenlik ve ideal seçicilik değerlerine sahip olmasının nedenlerinin şunlar olabileceği düşünülmüştür:

- Membran IR'a maruz kaldığı süre içerisinde ortam neminin yüksek olması THF'in buharlaşma hızını azaltmıştır.
- THF'in buharlaşma hızının azalması kuru faz değişimini yavaşlatarak oluşan membran tabakasının yoğun ve gözeneksiz olmasını sağlayarak geçirgenliklerin düşmesine neden olmuştur.
- Ortamda nemin olması ise membranın gözenek yapısının daha büyük ve esnek olmasını sağlayarak seçicilik değerlerinde düşüşe neden olmuştur.
- Bilindiği gibi membranların morfolojik yapıları incelendiğinde ürettiğimiz membranların kapalı ve küçük gözenek yapısının da membran seçiciliğini etkilediği düşünülmüştür.

%20, %50, ve %80 nem değerlerinde 60 sn IR maruziyetine bırakılarak üretilen membranlara nemin etkisi hakkında bir yorum yapılamamaktadır. Çünkü bu membranın 0 ve %80 nemde hazırlanan serileri CO_2/CH_4 ideal seçiciliği için beklenen değerleri vermemiştir. Bu membranlar da sorun olduğu düşünülmektedir bu nedenle yorumlar da kullanılmamıştır.

Gelinen noktada henüz 90, 120, 180 ve 240 sn IR maruziyetlerinde nemin etkisi incelenememiştir. Ancak herhangi bir nem kontrolü yapılmadan hazırlanmış 240 sn IR (Tablo 5.5) maruziyetinde hazırlanmış membranın geçirgenlik değerleri ile %80 nemde hazırlanmış

240 sn IR'a maruz bırakılmış membranın akı değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu durum IR'a maruz kalma süresinin artmasıyla nemin etkisindeki önemin azaldığını düşündürmüştür.

Tablo 5.6. IR Kullanılarak İKİ Yöntemiyle Üretilen Membranlarda Nemin Membranın Geçirgenliği ve Seçiciliğine Etkisi.

Nem	IR maruziyet Süresi (sn.)	Geçirgenlik (GPU)			İdeal Seçicilik		
		H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
%20	0	3.7	1.1	0.041	3.4	23.4	90.2
	20	6.4	1.9	0.056	3.4	33.8	114.8
	60	13.4	2.8	0.45	4.8	6.3	29.8
%50	0	2.72	0.81	0.095	3.4	28.63	8.5
	20	5.4	1.4	0.1	3.8	14.5	54.3
	60	5.2	1.4	0.07	3.6	21.5	78.2
%80	0	9.0	3.1	0.19	2.9	16.3	47.4
	20	4.1	1.2	0.047	3.4	25.5	87.2
	40	7.78	2.17	0.12	3.6	16.6	59.8
	60	6.9	2.0	0.25	3.5	8.0	27.6
	90	4.33	1.16	0.046	3.7	25.2	94.1
	120	4.19	1.16	0.094	3.6	12.3	44.6
	180	2.28	0.60	0.023	3.8	26.1	99.1
	240	1.29	0.37	0.010	3.5	37	129

5.3.11. ZIF-8 Varlığının Membran Geçirgenlik ve İdeal Seçiciliğine Etkisi

Tablo 5.7'de karışık matrisli membranların gaz ayırma performansları görülmektedir. ZIF-8 kristalleri içeren membran çözeltisinin 10 ve 20 sn IR'a maruz kalmalarıyla hazırlanmış membranların CO₂/CH₄ ideal seçicilik değerleri 2.7 - 0.8 arasında değişmektedir. Bu değer CO₂/CH₄'ün Knudsen seçicilik değeri olan 0.6'ya çok yakındır. Seçicilik değerlerindeki bu yakınlık membranın geçirgenliğinde soğurma-yayılma mekanizması kadar Knudsen tipi (mikro gözeneklerde gerçekleşen yayılım) yayılımının da etkin olduğunu göstermektedir. ZIF-8 kristallerinin varlığı seçici gözeneksiz kabuk tabakada seçici olmayan gözenekler yaratmış ve gazlar bu gözeneklerden Knudsen tipi yayılım yaparak membranın çok daha düşük seçiciliğe sahip olmasına neden olmuştur.

ZIF-8 kristalleri membran çözeltisine sıcaklıkla tavlanmış olarak ya da tavlanmadan MEOH ile yıkanılarak eklenmiştir. Tavlanmadan çözeltiye eklenmesindeki amaç ZIF-8 kristallerinin topaklanmasına engel olmaktır. Ancak MEOH ile yıkanılarak tavlanmadan eklenen ZIF-8 kristallerinin membranda daha fazla seçicilik kaybına neden olduğu görülmüştür. Bunun ZIF-8'in içerdiği MEOH'dan kaynaklandığı düşünülmektedir.

IR'a maruz bırakılmadan hazırlanan membranlarda %3 oranında ZIF-8 eklenmesiyle

- H₂ geçirgenliği 3.74 GPU'dan 4.12 GPU'ya
- CO₂ geçirgenliği 1.09 GPU'dan 1.12 GPU'ya yükselirken
- CH₄ geçirgenliği 0.046 GPU'dan 0.037 GPU'ya düşmüştür.

Geçirgenliklerdeki bu değişimin ZIF-8'in etkisi olduğu belirgindir. ZIF-8 (3.4 Å) moleküler çapından dolayı CO₂ (3.2 Å) ve H₂ (2.8 Å) moleküllerinin geçişine izin verirken CH₄ gibi moleküler çapı 3.4'den büyük olan (3.6 Å) molekülün geçişine direnç göstermiştir.

Membran 240 sn IR'a maruz kaldığında ZIF-8 içeriğinin artmasıyla beraber bütün gaz tipleri için geçirgenlik değerleri çarpıcı bir biçimde düşmüştür. Bunun iki nedeninin olduğu düşünülmektedir.

1. IR maruziyeti nedeniyle esnekliğini yitiren ve yoğunlaşan polimer zincirleri ZIF-8 kristallerinin aktif gözeneklerini tıkamıştır. Bu nedenle ZIF-8 gaz geçirimliliğini teşvik edememektedir.

2. Polimer zincirlerince gözenekleri tıkalı olan ZIF-8 kristalleri polimerin boşluk hacmini (free volume) azaltarak daha yoğun bir polimer tabakası oluşturması da bir diğer nedendir. Yoğunlaşan membran tabakasının gaz geçirimlilik kapasitesini düşmüştür.

Tablo 5.7. IR Kullanılarak İKİ Yöntemiyle Üretilen Membranlarda ZIF-8'in Eklenmesinin Membranın Geçirgenliğine ve Seçiciliğine Etkisi.

Nem	IR'a süresi (sn.)	ZIF-8 Miktarı		Geçirimlilik (GPU)			İdeal Seçicilik		
				H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
Nem Kontrolü yok	0	Tavlanmış	%0	3.74	1.09	0.046	3.43	23.70	81.30
	0		%3	4.12	1.12	0.037	3.68	30.3	111.35
	240		%0	1.94	0.51	0.018	3.80	28.33	107.78
	240		%3	1.16	0.27	0.0093	3.2	28.0	90.3
	240		%5	0.96	0.22	0.007	4.36	31.43	137.14
Nem Kontrolü yok	10	Tavlanmamış	%3.5	23.1	4.6	1.7	5.0	2.7	13.4
	10		%5	33.6	6.5	4.7	5.2	1.4	7.2
%80	20	Tavlanmamış	%10	91.3	19.9	19.4	4.6	1.01	4.7
	20	Tavlanmış	%10	41.1	6.8	9.0	6.0	0.8	4.6

5.4. Varılan Sonuçlar

İKİ yöntemi ve buharda faz değişim yöntemiyle üretilen saf PI ve karışık matrisli PI membranların morfolojik özellikleri, gaz geçirgenlik ve gaz ayırım özellikleri incelenmiştir.

1. İKİ yöntemiyle üretilen membranlar morfolojik olarak asimetrik bir yapıya sahiptirler. Membranlar yukarıdan aşağıya doğru üç tabakadan oluşmaktadır. İnce bir gözeneksiz seçici kabuk tabaka, bu tabakayı destekleyen küçük ve kapalı gözeneklerden oluşan bir geçiş tabakası ilk iki tabakadır. Bu geçiş tabakasını destekleyen görece daha büyük gözenekler içeren ve hatta yer yer bu büyük gözeneklerin birleşmesiyle oluşan parmaklı yapıda gözeneklerin bulunduğu destek tabaka ise üçüncü tabakayı oluşturmaktadır.

2. Membran çözeltisinde THF/DMF oranı arttıkça membranın toplam kalınlığı azalırken seçici gözeneksiz kabuk tabaka kalınlığı azalmıştır. THF/DMF oranının %17'den %80'e çıkmasıyla gözeneksiz seçici kabuk tabaka kalınlığı 200 nm'den 1000 nm'ye artmıştır.

3. İKİ yönteminde kullanılan ışık kaynağı membran morfolojisini etkileyen bir diğer parametredir. Aydınlatma ampülü infrared ampüle kıyasla daha az enerji verdiği ve daha kısa dalga boyunda ışık sağladığı için oluşturduğu membran görece daha ince bir seçici gözeneksiz kabuk tabakaya sahiptir.

4. IR'a maruz kalma süresi 0 ile 60 sn.'ler arasında değiştikçe membran seçici kabuk tabaka ve destek tabaka kalınlığında dalgalanmalar görülmektedir. IR'a maruz kalma süresi 60 sn.'yi geçtiğinde IR'a maruz kalma süresi arttıkça seçici kabuk tabaka kalınlığının arttığı destek tabaka kalınlığının azaldığı gözlemlenmiştir. IR' maruz kalma süresi 240 sn. olduğu durumda membran destek tabakasındaki parmaklı yapıdaki gözenekler yerini yuvarlak gözeneklere bırakmıştır.

5. Membran içeriğinde %5 oranında ZIF-8'in varlığı seçici gözeneksiz destek tabaka kalınlığını %56 oranında arttırmış, gözenek boyutlarının küçülmesine neden olmuştur.

6. Buharda faz değişimi yöntemi simetrik yuvarlak gözeneklerden oluşan bir membran tabakası oluşturmuştur. Buharda faz değişiminde infrared kullanılmasıyla seçici gözeneksiz kabuk tabaka oluşturulmuştur.

7. Membranların morfolojik özellikleriyle gaz geçirimsizlik özellikleri paralellik göstermektedir. Membranın seçici gözeneksiz kabuk tabaka kalınlığı arttıkça ve destek tabakadaki gözenekleri küçüldükçe kütle geçiş direnci artarak membranın geçirgenlik değerinin düşmesine ve seçicilik değerinin artmasına yol açmıştır.

8. THF/DMF oranının %17'den %80'e çıkmasıyla CO₂ geçirgenliği %86, CH₄ geçirgenliği %99 azalarak CO₂/CH₄ ideal seçiciliği %97 artmıştır.

9. Aydınlatma ampülü kullanılarak hazırlanan membranların infrared ampul kullanılarak hazırlanan membranlara kıyasla hem geçirgenlik değerleri hem de seçicilik değerleri daha yüksektir.

10. IR'a maruz kalma süresi 0 ile 60 sn. arasında değiştiğinde tıpkı morfolojik yapılarında olduğu gibi membranın geçirgenlik ve seçicilik değerlerinde de dalgalanma görülmektedir. IR'a maruz kalma süresinin 60 sn.'den 240 sn.'ye yükselmesiyle H₂ geçirgenliği %72, CO₂ geçirgenliği %74, CH₄ geçirgenliği ise %85 oranında azalmıştır.

11. Membran döküm sırasında nemin %20'den %80'e çıkarılması, IR'ın kullanılmadığı durumlarda, membran geçirgenliklerinin artmasına neden olmuştur. IR'ın kullanıldığı durumlarda ise geçirgenliğin düşmesine neden olmuştur.

12. Membrana ZIF-8'in eklenmesi membran geçirgenliğini düşürürken seçicilik değerlerini arttırmıştır. Bunun iki nedeninin olduğu tahmin edilmektedir. ZIF-8 kristalleri gözenekli

2. Membran çözeltisinde THF/DMF oranı arttıkça membranın toplam kalınlığı azalırken seçici gözeneksiz kabuk tabaka kalınlığı azalmıştır. THF/DMF oranının %17'den %80'e çıkmasıyla gözeneksiz seçici kabuk tabaka kalınlığı 200 nm'den 1000 nm'ye artmıştır.

3. İKİ yönteminde kullanılan ışık kaynağı membran morfolojisini etkileyen bir diğer parametredir. Aydınlatma ampülü infrared ampüle kıyasla daha az enerji verdiği ve daha kısa dalga boyunda ışık sağladığı için oluşturduğu membran görece daha ince bir seçici gözeneksiz kabuk tabakaya sahiptir.

4. IR'a maruz kalma süresi 0 ile 60 sn.'ler arasında değiştikçe membran seçici kabuk tabaka ve destek tabaka kalınlığında dalgalanmalar görülmektedir. IR'a maruz kalma süresi 60 sn.'yi geçtiğinde IR'a maruz kalma süresi arttıkça seçici kabuk tabaka kalınlığının arttığı destek tabaka kalınlığının azaldığı gözlemlenmiştir. IR' maruz kalma süresi 240 sn. olduğu durumda membran destek tabakasındaki parmaklı yapıdaki gözenekler yerini yuvarlak gözeneklere bırakmıştır.

5. Membran içeriğinde %5 oranında ZIF-8'in varlığı seçici gözeneksiz destek tabaka kalınlığını %56 oranında arttırmış, gözenek boyutlarının küçülmesine neden olmuştur.

6. Buharda faz değişimi yöntemi simetrik yuvarlak gözeneklerden oluşan bir membran tabakası oluşturmuştur. Buharda faz değişiminde infrared kullanılmasıyla seçici gözeneksiz kabuk tabaka oluşturulmuştur.

7. Membranların morfolojik özellikleriyle gaz geçirimsizlik özellikleri paralellik göstermektedir. Membranın seçici gözeneksiz kabuk tabaka kalınlığı arttıkça ve destek tabakadaki gözenekleri küçüldükçe kütle geçiş direnci artarak membranın geçirgenlik değerinin düşmesine ve seçicilik değerinin artmasına yol açmıştır.

8. THF/DMF oranının %17'den %80'e çıkmasıyla CO₂ geçirgenliği %86, CH₄ geçirgenliği %99 azalarak CO₂/CH₄ ideal seçiciliği %97 artmıştır.

9. Aydınlatma ampülü kullanılarak hazırlanan membranların infrared ampul kullanılarak hazırlanan membranlara kıyasla hem geçirgenlik değerleri hem de seçicilik değerleri daha yüksektir.

10. IR'a maruz kalma süresi 0 ile 60 sn. arasında değiştiğinde tıpkı morfolojik yapılarında olduğu gibi membranın geçirgenlik ve seçicilik değerlerinde de dalgalanma görülmektedir. IR'a maruz kalma süresinin 60 sn.'den 240 sn.'ye yükselmesiyle H₂ geçirgenliği %72, CO₂ geçirgenliği %74, CH₄ geçirgenliği ise %85 oranında azalmıştır.

11. Membran döküm sırasında nemin %20'den %80'e çıkarılması, IR'ın kullanılmadığı durumlarda, membran geçirgenliklerinin artmasına neden olmuştur. IR'ın kullanıldığı durumlarda ise geçirgenliğin düşmesine neden olmuştur.

12. Membrana ZIF-8'in eklenmesi membran geçirgenliğini düşürürken seçicilik değerlerini arttırmıştır. Bunun iki nedeninin olduğu tahmin edilmektedir. ZIF-8 kristalleri gözenekli

yapısından dolayı gazların membran içerisindeki yayılım hızını düşürmektedir. Ayrıca ZIF-8 kristalleri polimerik membranın zincirlerinin sertleşmesine neden olarak geçirgenlik değerlerinde düşüşe neden olmuştur.

6. İNCE FİLM SİMETRİK PES/PI HARMAN ve PES/PI/ZIF-8 HARMAN KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

6.1. Giriş

Gaz ayırma membranlarında kullanılan camsı polimerlerin yüksek seçiciliklerine rağmen geçirgenlikleri çok iyi değildir. Kauçuksu polimerlerse iyi bir geçirgenlik performansı sergilerken seçicilikleri istenilenden çok düşüktür. Bu nedenle endüstriyel membranlarda genelde camsı polimerler tercih edilmektedir. Ancak bu membranların mekanik dayanımları ve gaz ayırma performansları hala istenilen düzeyde değildir. Bu nedenlerden dolayı camsı polimerlerin seçicilikten ödün vermeden geçirgenliklerini arttırılmasına çalışılmaktadır.

Membranların performanslarının arttırılması için öne sürülen yöntemlerden biri iki polimerin harmanlanmasıdır. Kolay üretim, tekrar üretilebilirlik ve maliyet gibi avantajları sayesinde polimer harmanlama araştırmacıların ve endüstrinin dikkatini çekmektedir. Polimer harmanlama yöntemi sayesinde mekanik ve kimyasal dayanımı yüksek bir polimer ile de gaz ayırma performansı yüksek bir polimer karıştırılarak endüstriyel olarak istenilen özelliklere sahip membranlar üretilebilir.

Gaz ayırma performansları endüstriyel olarak kayda değer görülen polisülfon ve poliimid ile benzer yapıdaki membranların harmanlanması bu alanda en çok araştırılan konulardan biridir. Polimer harmanlama yöntemi kolay oluşu, aynı ürünün tekrar üretilebilmesine olanak sağlaması ve ticari karakteri sayesinde sık kullanılan membran hazırlama yöntemlerinden biridir.

Karışık matrisli membranlar polimerlerin esnekliği ile mikrogözenekli zeolit ve benzeri inorganik malzemelerin gaz ayırma performanslarını birleştirmek için yapılmıştır. Karışık matrisli membranlarda sürekli faz olarak kullanılan polimer, membrana mekanik dayanım ve kolay üretim avantajı sağlarken, dağınık fazı oluşturan çeşitli dolgu malzemeleri de membranın seçiciliğini ve geçirgenliğini arttırmaktadır.

Bu projede doğalgaz ve biyogaz karışımlarından istenmeyen gazların ayrılması amacıyla poliimid ve polietersülfon harmanlanmış ve membranların performansını arttırmak amacıyla formülasyonuna ZIF-8 eklenmiştir. Membranlar simetrik yapıda çözücü buharlaştırma yöntemiyle üretilmiştir. Elde edilen membranlar TGA, DSC ve SEM ile karakterize edilmiştir. Membranların gaz ayırma performansları H_2 , CO_2 ve CH_4 geçirgenliklerinin ölçülmesiyle belirlenmiştir.

6.2. Deneysel Çalışmalar

6.2.1. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler

Proje kapsamında üretilmesi planlanan polimer harman membranları için çeşitli polimerler denenmiştir. Bu polimerler PES (polietersülfon), PC (polikarbonat), PI (poliimid) ve PVAc (polivinil asetat)'tır. Radel A-100 (Solvay Advanced Polymers) marka PES, Alfa Aesar marka Poliimid, Acros Organics marka Polikarbonat kullanılmıştır.

Çalışılan bütün polimerleri çözen dimetil formamid (DMF) (Sigma-Aldrich) ince film membranların hazırlanmasında çözücü olarak kullanılmıştır.

ZIF-8 sentezi projenin diğer bölümünde anlatıldığı gibi $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (çinko nitrat hekzahidrat) HMIM (2-metil imidazol) ve metanol kullanılarak yapılmıştır.

6.2.2. Membranların hazırlanması

Membranlar ince film olarak çözücü uçurma yöntemiyle hazırlanmıştır. Harman membranlar iki farklı polimerden elde edilmiştir. Madde kaybını engellemek için membran içinde yüzdesi yüksek olan polimer saf DMF içinde çözülmekte, yüzdesi düşük olan diğer polimer ise bu çözelti üzerine eklenerek çözülmüştür. %50-%50 harman membranlarda ise PES saf DMF içinde çözülmüş, PI ise PES/DMF çözeltisine eklenerek, homojen bir haline getirilmiştir. Örneğin, %60 PES-%40 PI membranların hazırlanmasında, 1.2 g PES 9.5 g (10 mL) DMF içine parça parça eklenmiştir. Çözelti her polimer eklenmesinden sonra 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutulmuştur. Bütün polimerin eklenmesinin ardından tamamen homojen bir çözelti elde etmek amacıyla bir gece oda sıcaklığında 300 rpm'de karıştırılmıştır. Elde edilen berrak ve homojen çözeltiye, 0.8 g PI yine parça parça eklenmiştir. PI'in tamamen çözünmesi ve homojen bir polimer çözeltisi elde etmek için, bu karışım da bir gece, oda sıcaklığında 300 rpm'de karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti saf polimerik membran hazırlanmasında kullanılmıştır. Diğer harman membranların hazırlanmasında kullanılan polimer ve çözücü miktarları Tablo 6.1'de gösterilmiştir.

Karışık matrisli membranların hazırlanmasında ise 0.2 g ZIF-8 9.5 g (10 mL) DMF'le karıştırılmıştır. ZIF-8 kristallerinin topaklanmasının engellenmesi ya da oluşmuş kristal topaklarının dağılması amacıyla ZIF-8 DMF içerisine parça parça eklenmiş ve her eklemeden sonra karışım 30 dakika boyunca 50-60 Hz frekansa sahip ultrasonik banyoda tutulmuştur. Elde edilen karışıma önce PES, ardından diğer polimer eklenmiştir. Bu süreçte aynı saf polimerik membranların üretiminde olduğu gibi, karışım her basmakta bir gece oda sıcaklığında 300 rpm'de karıştırılmıştır. Bütün polimerler çözüldükten ve ZIF-8'in tekdüze olarak dağılımı sağlandıktan sonra membranın dökümü gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.1. Hazırlanan harman membranların bileşimleri

Membran Adı	%PES	PES (gr)	%PI	PI (gr)	Toplam Katı Kütlesi (gr)
Pure PI	0	0.00	100	2.00	2.00
PES/PI 5/95	5	0.10	95	1.90	2.00
PES/PI 10/90	10	0.20	90	1.80	2.00
PES/PI 25/75	25	0.50	75	1.50	2.00
PES/PI 40/60	40	0.80	60	1.20	2.00
PES/PI 50/50	50	1.00	50	1.00	2.00
PES/PI 60/40	60	1.20	40	0.80	2.00
PES/PI 75/25	75	1.50	25	0.50	2.00
PES/PI 90/10	90	1.80	10	0.20	2.00
PES/PI 95/5	95	1.90	5	0.10	2.00
Pure PES	100	2.00	0	0.00	2.00

Polimer harman çözeltisi otomatik film aplikatörü ile pürüzsüz bir cam yüzeyine oda sıcaklığında, 600 mikron bıçak aralığında dökülmüştür. 80 °C'de, 0.2 bar N₂ atmosferinde 8 saat boyunca çözücü uçurulduktan sonra membran camdan ayrılmıştır. Ardından metal ayaklar üzerine koyulan membran 180 °C'de, 0.8 bar N₂ atmosferinde 1 hafta boyunca ısı tavlama işlemine tabi tutulmuştur.

Elde edilen membranların kalınlığı 55-75 µm arasında değişmekte olup, kalınlıklar mikrometre ile ölçülmüştür. Hazırlanan her filmde iki membran elde edilerek, gaz geçirgenliği ve diğer yöntemler karakterize edilmiştir.

6.2.3. Membranların Karakterizasyonu

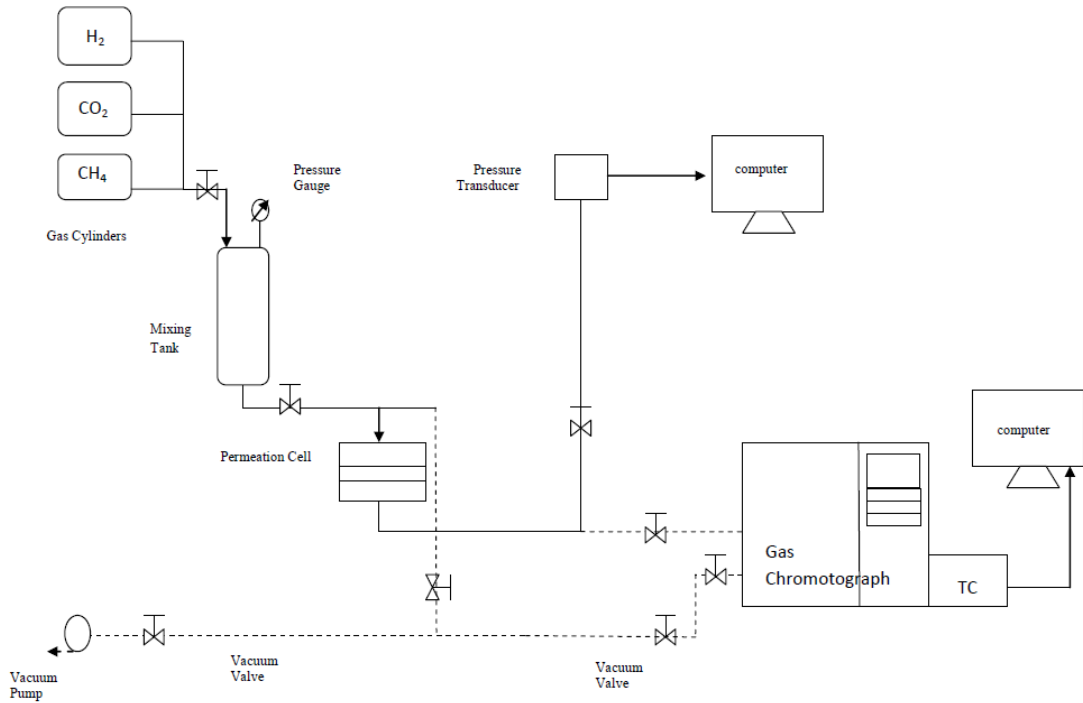
Membranlar ODTÜ Merkez Laboratuvarı termal analiz laboratuvarındaki DSC (differential scanning calorimetry, diferansiyel taramalı kalorimetri) (Perkin-Elmer Pressure) ile karakterize edilmiştir. DSC analizlerinde 40 °C ile 350 °C arasında iki tarama yapılmıştır. Analizler N₂ ortamında, ısıtma hızı 20 °C/dak olacak şekilde yapılmıştır.

SEM (scanning electron microscopy, taramalı elektron mikroskobu) (QUANTA 400F Field Emission series) analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı elektron mikroskopi laboratuvarında, gaz geçirgenlik analizleri ise ODTÜ Kimya Mühendisliği bölümünde yapılmıştır.

Gaz geçirgenlik testlerinin yapıldığı laboratuvarımızdaki sistemin akım şeması Şekil 6.1'de verilmiştir. Düzenekteki besleme tankı yüksek basınçtaki gaz geçirgenlik deneylerinin yapılabilmesi için 20 bar basınca dayanıklıdır. Millipore membran modülünün içerisine

yerleştirilen membranın etkili alanı 9.6 cm²'dir. Süzüntü kısmındaki basınç artışı MKS Baratron (0-1000 Torr) basınç dönüştürücü ile bilgisayara kaydedilmiştir.

Gaz geçirgenlik deneyleri 35°C'de H₂ (Linde, %99.99), CO₂ (Linde, %99.9 min.) ve CH₄ (Linde, %99.95) gazları için yapılmaktadır. Gaz geçirgenlik ölçümleri sabit hacim-artan basınç yöntemiyle yapılmaktadır. Modül içerisine membran yerleştirildikten sonra deney düzeneği içinde kalan ya da membran tarafından soğurulmuş olan gazların temizlenmesi için en az 1.5 saat vakuma alınmıştır. Ardından besleme tankına 2 bar basınçlı gaz ile doldurularak geçirgenlik ölçümleri başlatılmıştır. Bilgisayar tarafından kaydedilen basınç artışının zamana bağlı grafiği, membranın gaz geçirgenlik değerinin ve seçiciliğinin hesaplanmasında kullanılmıştır.



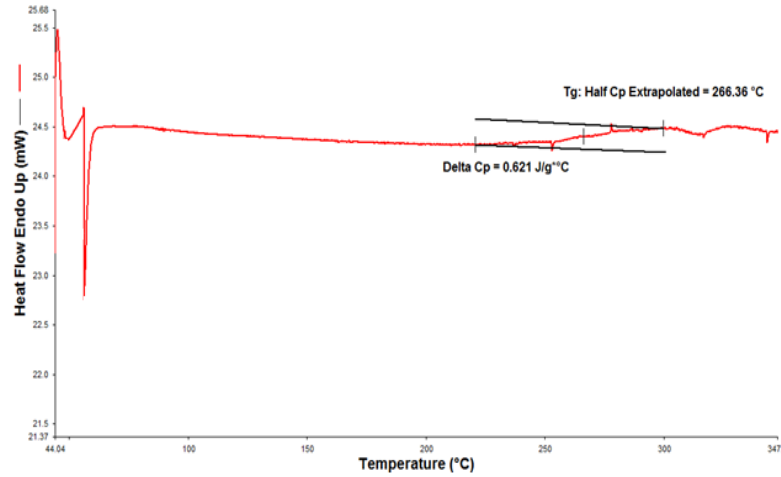
Şekil 6.1. Gaz geçirgenlik deney düzeneği

6.3. Sonuçlar ve Tartışma

6.3.1. Polimer Harmanların Camsı Geçiş Sıcaklığı Tayini

PES/PC ve PES/PVAc karışımları homojen karışmamış, üretilen membranlarda polimerlerin birbirleri içerisinde heterojen adacıklar oluşturdukları görülmüştür. PES/PC membranlara ODTÜ Kimya Mühendisliği bölümündeki Shimadzu DSC 60H cihazıyla DSC (differential scanning calorimetry, diferansiyel taramalı kalorimetri) analizi yapılmış ve analiz sonucu iki farklı camsı geçiş sıcaklığı elde edilmesi bu iki membranın birbirleriyle uyumsuz olduklarını göstermiştir.

Projenin ilerleyen aşamalarında PES/PI harman membranlar üretilmiştir. Çözücü uçurma yöntemiyle elde edilen membranlarda kullanılan PES ve PI polimerlerin birbiriyle uyumlu olmaları ve birbirleri içerisinde homojen olarak karışmaları, membranları tekrarlanabilir bir şekilde elde edebilmek için önemlidir. Bu nedenle membranların önce DSC, sonra SEM ve gaz geçirgenlik analizleri yapılmıştır. Hazırlanan membranların iki polimerin birbirleriyle uyumlu olduklarından emin olmak için öncelikle camsı geçiş sıcaklığı analizleri yapılmıştır. Eğer iki polimer birbirleriyle uyumlularsa, polimer harmanının camsı geçiş sıcaklığı polimerlerin kendi camsı geçiş sıcaklıkları arasındaki bir değerde ve tek bir değer olarak görülmesi beklenir. Polimerler homojen bir karışım oluşturmuyorsa, polimer harmanının camsı geçiş sıcaklığı analizi sonucunda her iki polimerin ayrı ayrı camsı geçiş sıcaklıkları görülür. Şekil 6.2'de %90 PI ve % 10 PES'den oluşan bir harman membran için DSC sonucu örnek olarak verilmiştir. Bu sonuca göre PES ve PI kullanılarak hazırlanan membranların tek bir camsı geçiş sıcaklıkları olduğu görülmüş ve birbirleriyle uyumlu oldukları gösterilmiştir. Proje kapsamında farklı PI/PES oranlarıyla üretilen bütün harman membranlar benzer şekilde homojen bir yapı göstermiştir (Tablo 6.2).



Şekil 6.2. Camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi için PES/PI 10/90 membranın DSC analizi

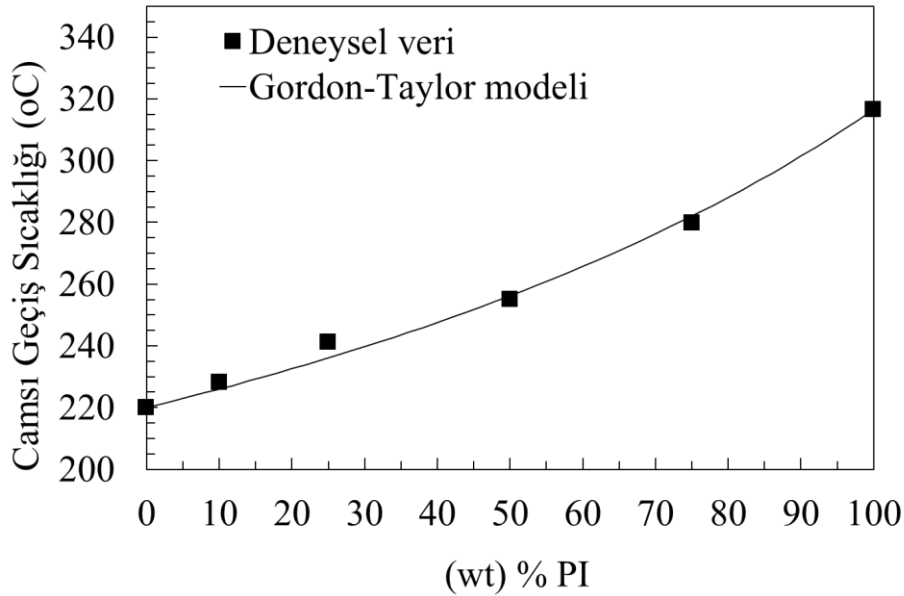
Tablo 6.2. Homojen harman membranların DSC Sonuçları

Kütlece %		T _g (°C)
PI	PES	
0	100	220.0
10	90	228.3
25	75	241.1
50	50	254.9
75	25	279.7
100	0	316.5

Polimer harmanların olası camı geçiş sıcaklıklarının hesaplanmasında en sık kullanılan modellerden birisi Taylor-Gordon modelidir (Şekil 6.3).

$$\text{Taylor – Gordon Denklemi: } T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad (1)$$

T_g , T_{g1} ve T_{g2} sırayla polimer harmanının, 1. Polimerin (PI) ve 2. Polimerin (PES) camı geçiş sıcaklığı; w_1 ve w_2 kütlece oran; k da sabit bir sayıdır. Deneylerle bulunan camı geçiş sıcaklıklarının denklem ile uyuşmasını sağlayan k sabiti hesaplanır. Buna göre k sabiti 1'den ne kadar uzaksa söz konusu iki polimer birbirleriyle o kadar uyumlu ve homojen karışmış durumdadır denir. Taylor-Gordon teoremi uygulandığında, bulunan k sabiti 0.60'tır ve bu değer Liang vd. (1992) çalışmalarına da uygundur.



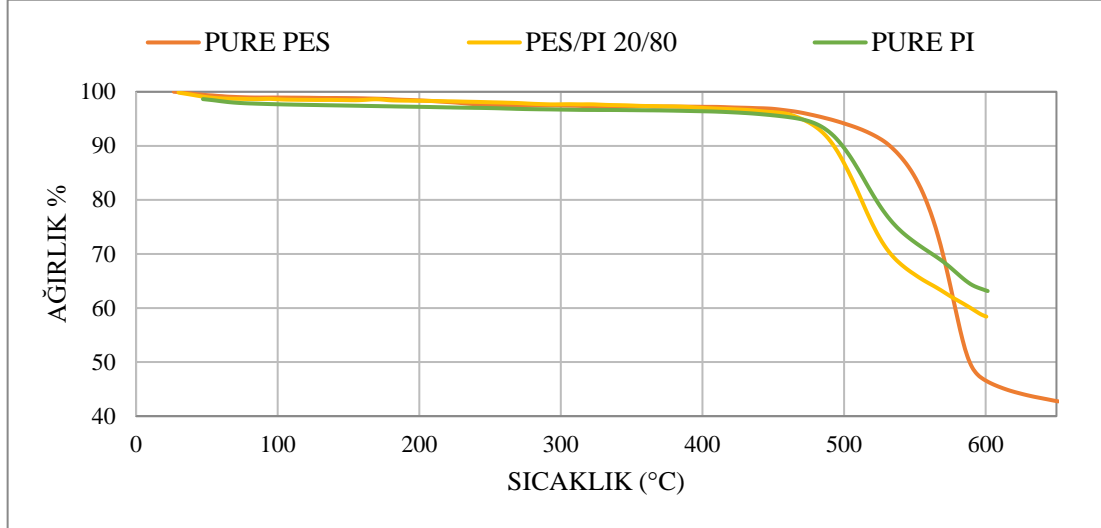
Şekil 6.3. DSC analizi sonuçlarının $k=0.6$ olduğunda Taylor-Gordon modeli ile karşılaştırılması

6.3.2. PES/PI ve PES/PI/ZIF-8 İnce Film Membranların Termal Analiz Sonuçları

Membranlar ısı gravimetrik analiz cihazı ile karakterize edilmiştir (Şekil 6.4). Kütle kayıplarının önemli bir kısmının 450°C'den sonra başladığı görülmüştür (Tablo 6.3). Saf PES membranların saf PI membranlara göre daha dayanıklı oldukları, ancak saf PI membranın saf PES membrana göre çok daha az miktarda kütle kaybettiği görülmüştür.

PES/PI 20/80 membranların ortalama bozunma başlangıç sıcaklığı 513°C'dir. Kütle kaybı yüzdesi ise saf PI membraninkine çok yakındır. Bu durumda PES ile PI polimerlerini karıştırmanın termal dayanıklılık açısından sinerjik bir etkisi olmadığı söylenebilir.

Polimer harmanına dayalı karışık matrisli membranların sonuçları incelendiğinde polimer matrisi içerisine ZIF-8 katılmasıyla ayrışım sıcaklığında düşüş olduğu görülmüştür. Benzer sonuçlar PES/ZIF-8 membranlarda da görülmüştür (Keser 2012).



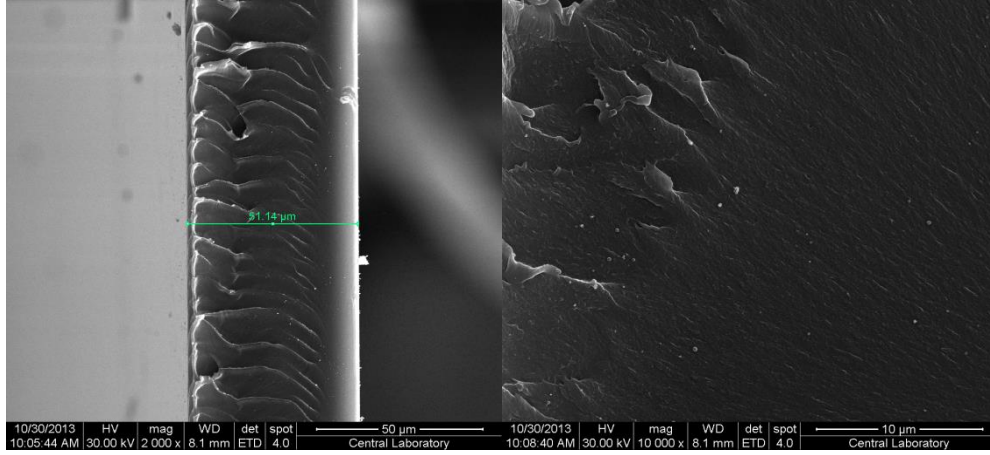
Şekil 6.4. Saf ve harman membranların TGA eğrileri

Tablo 6.3. İnce film PES, PI, PES/PI ve PES/PI/ZIF-8 membranların TGA sonuçları

Kütlece %		Membran Tipi	Kütlece % ZIF-8	Kütle Kaybı (%)
PES	PI			
0	100	İnce Film	0	40.9
20	80	İnce Film	0	40.1
			10	43.6
100	0	İnce Film	0	58.3
		İnce Film	10	60.9 (Keser 2012)

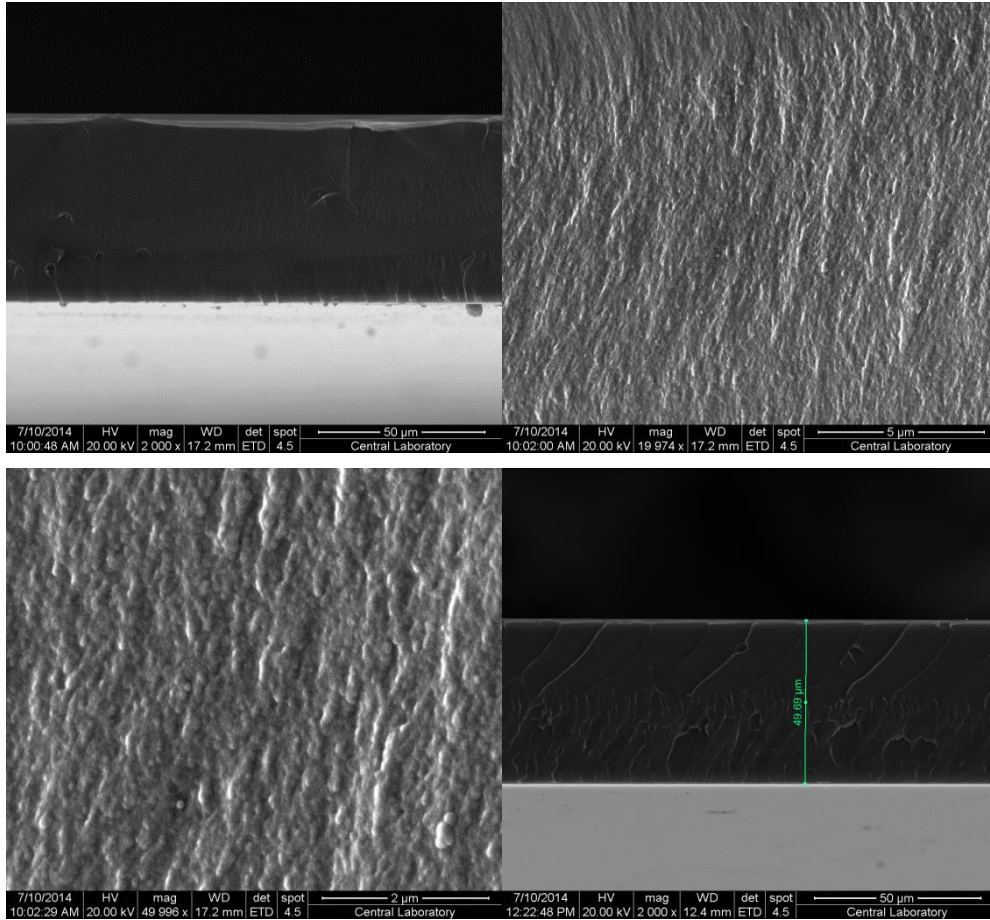
6.3.3. Membranların morfolojik özellikleri

Membranların morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için SEM mikrografları çekilmiştir. Saf PI membranının kalınlığının her noktada aynı olduğu görülmektedir (Şekil 6.5). Kesit alanındaki sünmeler membranın sıvı nitrojende dondurulmasına rağmen çok zor kırılmasından kaynaklanmaktadır.

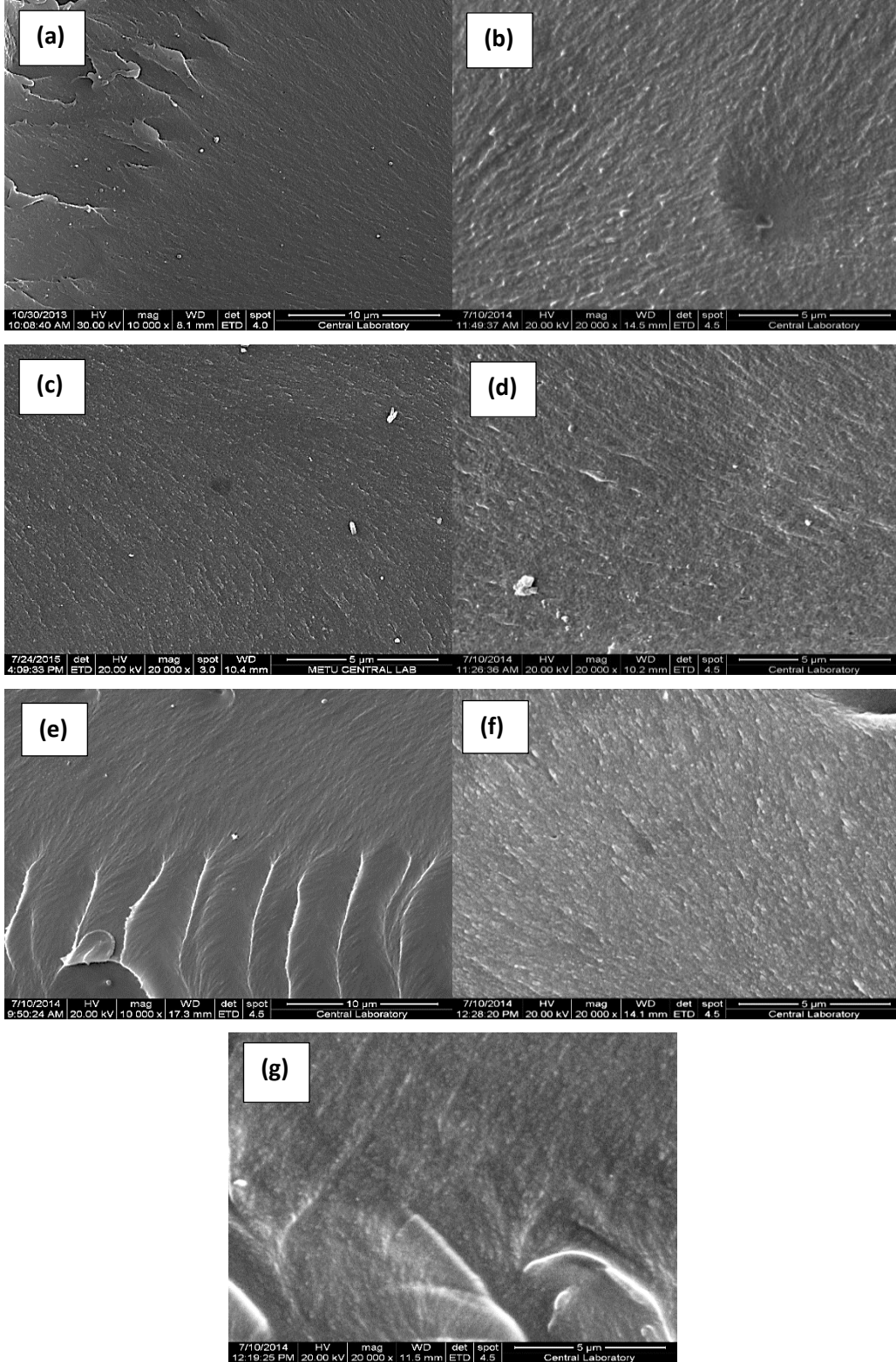


Şekil 6.5. Saf PI membran kesit SEM görüntüsü

Şekil 6.6'da kütlece eşit oranlarda harmanlanan PES/PI 50/50 polimer harmanının çeşitli ölçeklerdeki kesit alanı görüntüleri verilmiştir. Bütün harman membranların kesit alanları benzer bir morfolojiye sahip olup hepsi homojen bir yapıdadır. PES/PI 50/50 membranının SEM mikrograflarında ise dalga dalga ve pürüzlü bir yapı görülmektedir. Dorosti vd. (2011) tarafından yapılan PSf/PI polimer harman gaz ayırma membranları çalışmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

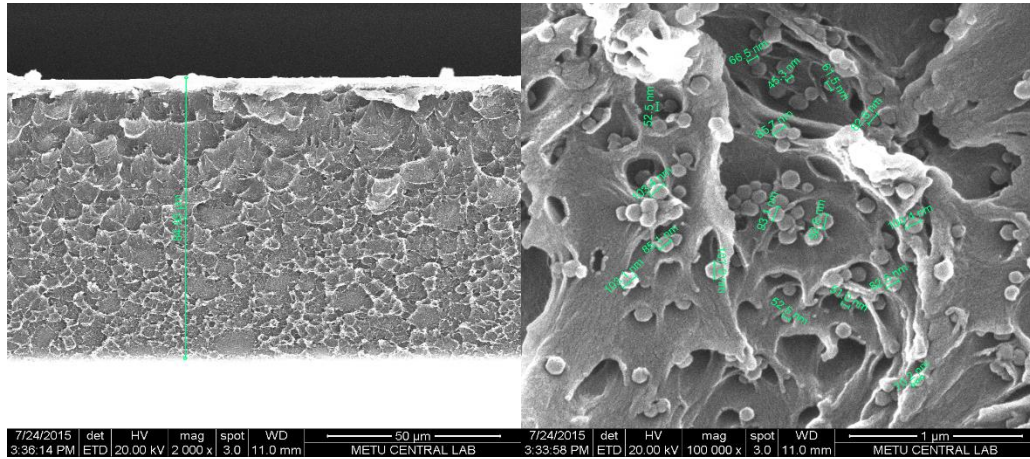


Şekil 6.6. Kesit alan görüntüsü PES/PI 50/50



Şekil 6.7. Farklı kompozisyonlara sahip harman membranların kesitten alınan SEM microfotoğrafları (a) saf PI; (b) PES/PI 10/90; (c) PES/PI 20/80; (d) PES/PI 75/25; (e) PES/PI 50/50; (f) PES/PI 75/25; (g) PES/PI 90/10

PES/PI/ZIF-8 20/80/10 membranının farklı yakınlaştırmalardaki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.8’de verilmiştir. Görüntülerde ZIF-8 parçacıklarının polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Matris içerisindeki ZIF-8 parçacıklarının ortalama boyutu 79 ± 20 nm olarak hesaplanmıştır. Membranların kesit alanında görülen kafes içinde elek adı verilen yapı literatür ile benzerlikler göstermektedir (Mahajan vd. 2002). Bu yapının oluşması polimer matrisi ile ZIF-8 tanecikleri arasında iyi bir etkileşim olmadığı şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 6.8. PES/PI/ZIF-8 20/80/10 membranının SEM görüntüleri

6.3.4. Membranların gaz ayırım performansları

PES ve PI polimerlerin çeşitli oranlarda harmanlanmasıyla üretilmiş olan polimerik harman membranların gaz geçirgenlik sonuçları Tablo 6.4’te ve daha kolay yorumlanabilmesi için Şekil 6.9- arasındaki grafiklerde verilmiştir.

Şekil 26’da görüldüğü gibi bütün harman membranların H_2/CO_2 seçicilikleri harman içerisindeki PI yüzdesi arttıkça artmaktadır. Robeson grafiğine göre PES/PI 40/60 membranının performansının beklenenin aksine PES/PI 25/75 membranının performansından daha iyi olduğu görülmektedir. Bunun nedeni Şekil 28 ve 29’de de açıkça görüldüğü gibi PES/PI 40/60 membranının H_2 ve CO_2 geçirgenlikleri PES/PI 25/75 membrana göre görece yüksek olmasıdır.

Diğer taraftan membranların metan geçirgenlikleri için benzer bir durum söz konusu değildir. Özellikle PES/PI 90/10, PES/PI 50/50 ve 60/40 membranların sonuçlarında görülen farklılığın nedeni, metan geçirgenliğinin süzüntü tarafında basınç artışını ölçmek için kullanılan ve çok hassas bir basınç ölçer olan MKS Baratron’nun bile hassasiyet sınırları civarında olmasıdır. Şekil 31’de görüldüğü üzere PES/PI 90/10 membranının en yüksek metan geçirgenlik değerine sahip olması H_2/CH_4 seçiciliğinin bütün membranlar içerisinde en düşük değeri göstermesine neden olmuştur. Şekil 30’deki grafikte PES/PI 40/60 membranının H_2/CH_4 ayırma

performansının H_2/CO_2 performansında olduğu gibi PES/PI 25/75 membrandan daha iyi olduğu görülmektedir.

Harman membranların CO_2/CH_4 ayırma performansları incelendiğinde PES/PI 90/10, PES/PI 60/40 ve PES/PI 50/50 membranların CO_2 'e CH_4 seçiciliklerinin çok düşük olduğu görülmüştür. PES/PI 40/60 membranın CO_2 'e CH_4 seçiciliği H_2/CO_2 ve H_2/CH_4 seçiciliklerinde olduğu gibi PES/PI 25/75 membranın seçiciliğinden daha yüksektir.

Tablo 6.4. Çeşitli membranların gaz geçirgenlik performans sonuçları

	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
	H_2	CO_2	CH_4	H_2/CO_2	CO_2/CH_4	H_2/CH_4
Saf PI	32.6±1.1	9.6±0.3	0.27±0.01	3.4±0.1	36.2±1.4	122.0±2.7
PES/PI 10/90	24.1±0.1	7.5±0.1	0.21±0.01	3.2±0.1	36.6±1.6	117.3±7.4
PES/PI 20/80	24.6±0.5	7.8±0.3	0.22±0.01	3.2±0.1	35.6±1.5	112.1±4.0
PES/PI 25/75	21.5±1.0	7.1±0.2	0.23±0.02	3.0±0.1	31.1±2.3	93.3±9.1
PES/PI 30/70	22.4±0.3	8.0±0.0	0.20±0.00	2.8±0.0	40.2±0.3	111.9±1.7
PES/PI 60/40	17.5±0.4	6.8±0.3	0.19±0.01	2.6±0.1	36.9±1.2	95.0±1.8
PES/PI 75/25	16.2±0.3	6.3±0.2	0.26±0.02	2.6±0.1	31.3±3.8	78.2±7.9
Saf PES	10.8±0.6	4.8±0.2	0.14±0.02	2.3±0.1	33.9±3.4	77.4±4.6

Harman membranın gaz geçirgenliği onu oluşturan polimerlerin gaz geçirgenliğine aşağıdaki denklemle bağlıdır (Hopfenberg ve Paul)

$$\ln P_b = w_1 \ln P_1 + w_2 \ln P_2 \quad (\text{Denklem 1})$$

Bu denklemde, sırasıyla P_b , P_1 ve P_2 harman membranının, birinci polimer ve ikinci polimer geçirgenliklerini, w ise kütle kesirini göstermektedir. Bu denklem ile saf PI ve saf PES'in geçirgenlikleri kullanılarak hesaplanan harman polimerik membranın gaz geçirgenlikleri Tablo 6.5'de verilmiştir.

Saf polimerlerin ideal olarak karıştığı ve birbirlerinin özelliklerini etkilemedikleri durumda ise harman polimerin geçirgenliği aşağıda gösterilen doğrusal denklemle saf polimerlerin geçirgenliklerine bağlanabilir.

$$P_b = w_1 P_1 + w_2 P_2 \quad (\text{Denklem 2})$$

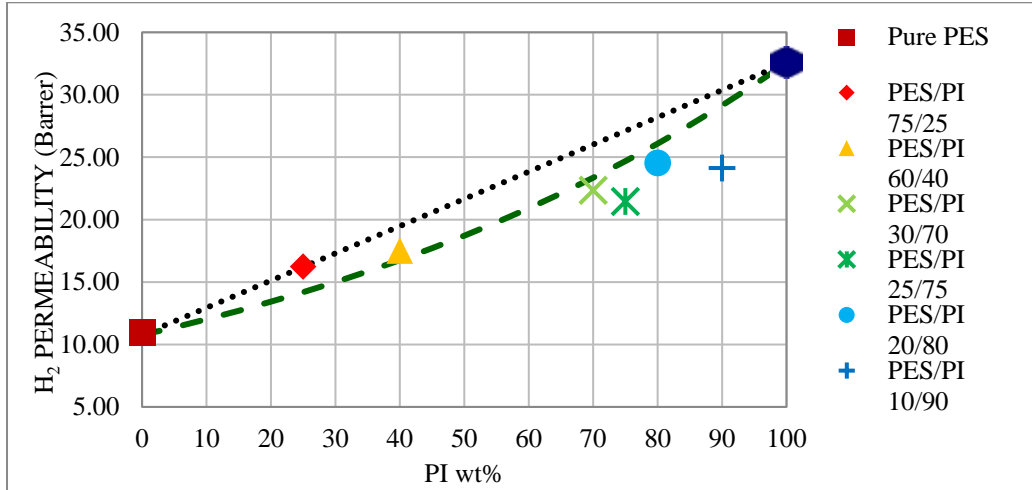
Table 6.5. Saf PI ve PES geçirgenlikleri kullanılarak harman membranların hesaplanmış geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri

wt% PI	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
100	32.6	9.6	0.27	3.4	36.2	122.0
90	29.1	9.0	0.25	3.2	35.9	116.6
80	26.1	8.4	0.23	3.1	35.7	111.4
75	24.7	8.1	0.23	3.1	35.6	108.9
70	23.4	7.8	0.22	3.0	35.5	106.5
40	16.8	6.3	0.18	2.7	34.8	92.9
25	14.2	5.7	0.16	2.5	34.5	86.7
0	10.8	4.8	0.14	2.3	33.9	77.4

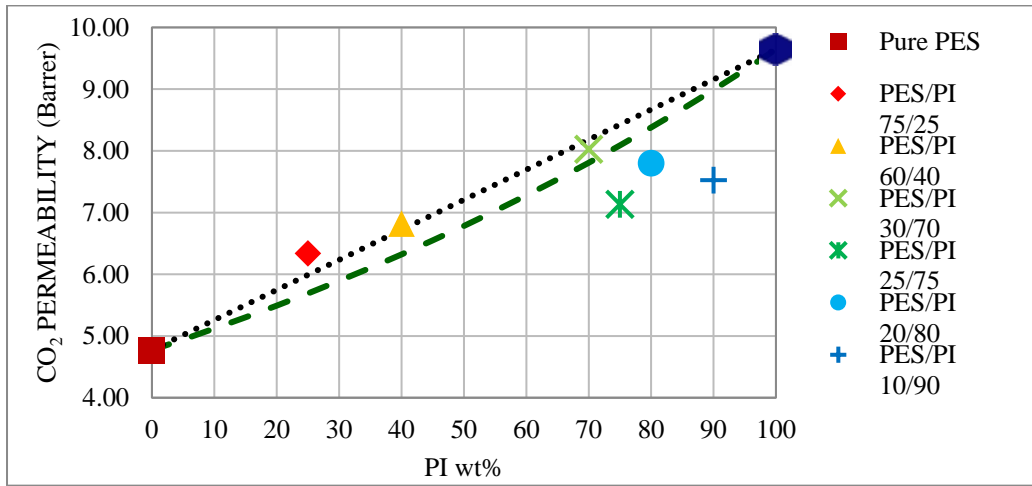
Tablo 6.4 ve 6.5’de verilen sonuçlar Şekil 6.9-14’de de verilmiştir. Şekillerde deneysel verilere ek olarak saf polimer geçirgenliklerinden Denklem 1 ve 2 kullanarak harman membranlar için elde edilen geçirgenlik tahminleride verilmiştir. Membran içindeki PI yüzdesi arttıkça membranların geçirgenlikleri armaktadır. Harman membranların H₂ and CO₂ geçirgenlikleri, saf polimerlerin geçirgenliklerinden hesaplanan geçirgenlik değerleri ile benzerlik göstermektedir. Ancak harman membranların CH₄ geçirgenlikleri ideal geçirgenlikten önemli miktarda sapma göstermiştir. Kinetik çapının büyüklüğü nedeniyle metan moleküllerinin membrane içinde çözünmesi ve difüzyonu hidrojene göre daha yavaştır. Ayrıca büyük metan molekülleri membrane oluşturan iki tip polimer arasındaki etkileşimden ve polimer zincirlerinin oryantasyonundan daha çok etkilenebilir.

Şekil 6.9, 6.10 ve 6.11’de membrandaki PI miktarının H₂, CO₂ ve CH₄ geçirgenlikleri üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Membrandaki PI miktarı arttıkça, bütün gazların geçirgenliğide artmıştır. Benzer bir eğilim literatürde PSF/PI membranlar için gösterilmiştir. Membran içinde PI zincirlerinin PES zincirlerine göre daha gevşek bir şekilde yer alması, membrane içinde PI miktarının artması ile geçirgenliklerin artmasına neden olur.

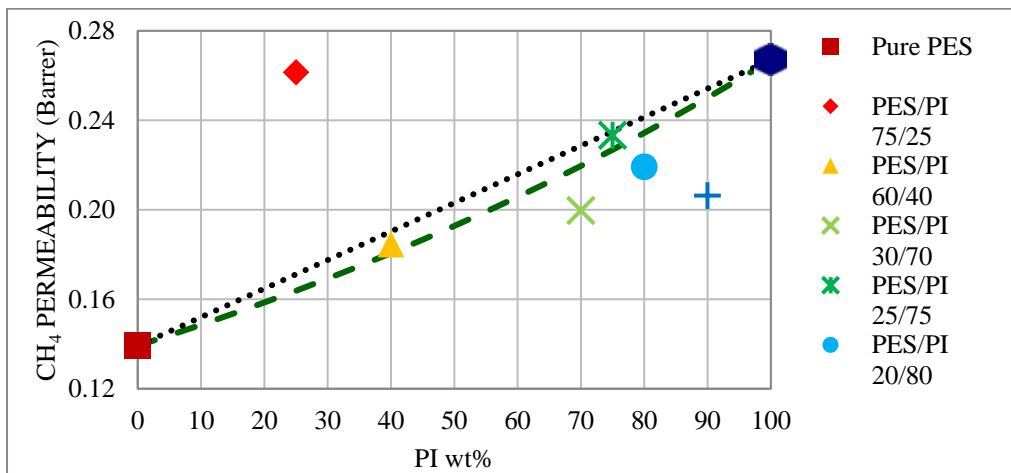
Şekil 6.12, 13 ve 14’de membrandaki PI yüzdesinin H₂/CO₂, CO₂/CH₄ ve H₂/CH₄ ideal seçicilikleri üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Bütün seçicilik değerleri PI yüzdesi hemen hemen doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Benzer bir sonuç literatürde PBI/Matrimid harman membranlarla görülmüştür. İdeal seçiciliklerin saf polimerlerin seçiciliklerinden tahmin edilen seçicilikle benzerdir (grafiklerde nokta nokta olarak gösterilen lineer çizgi). Bu da PES ve PI arasında seçiciliği arttıracak yönde bir sinerjik etki olmadığını işaret etmektedir.



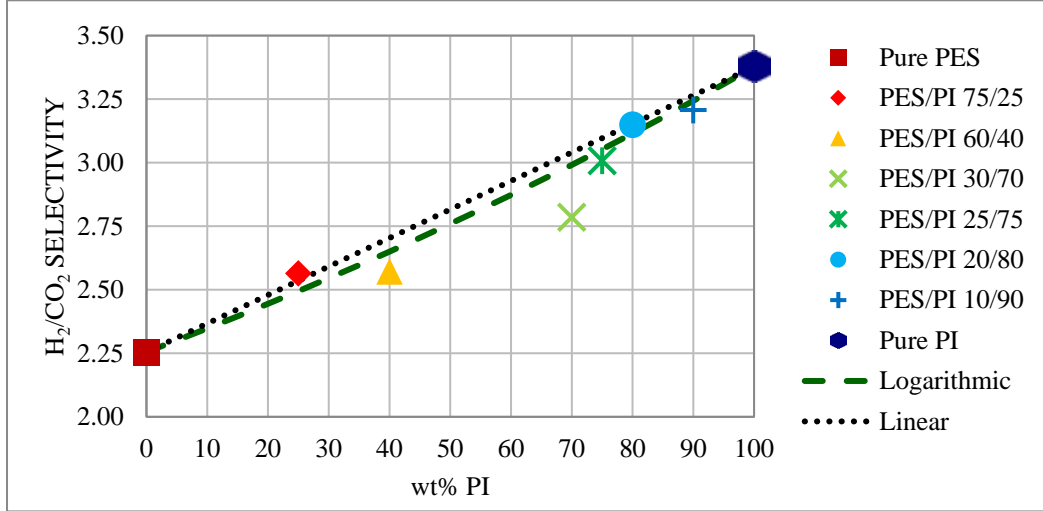
Şekil 6.9. Membran içindeki PI yüzdesinin H₂ geçirgenliğine etkisi



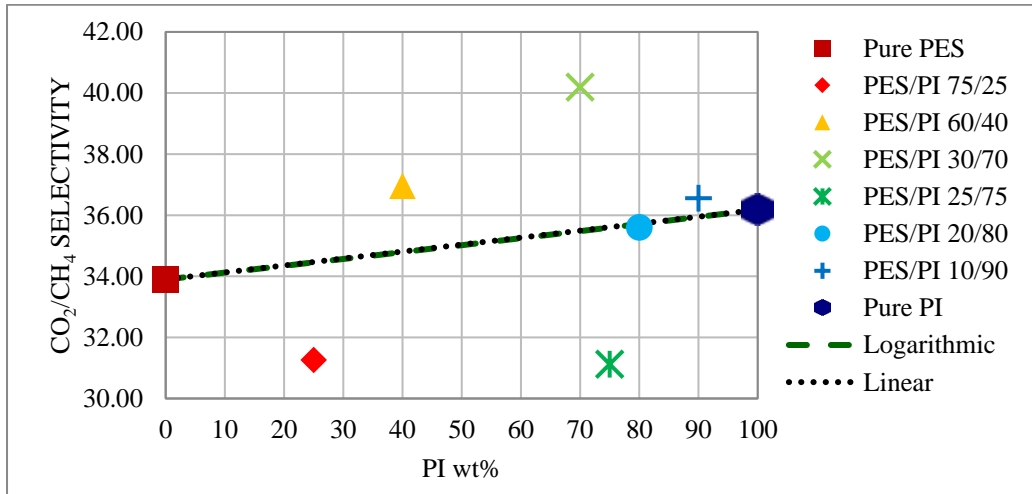
Şekil 6.10. Membran içindeki PI yüzdesinin CO₂ geçirgenliğine etkisi



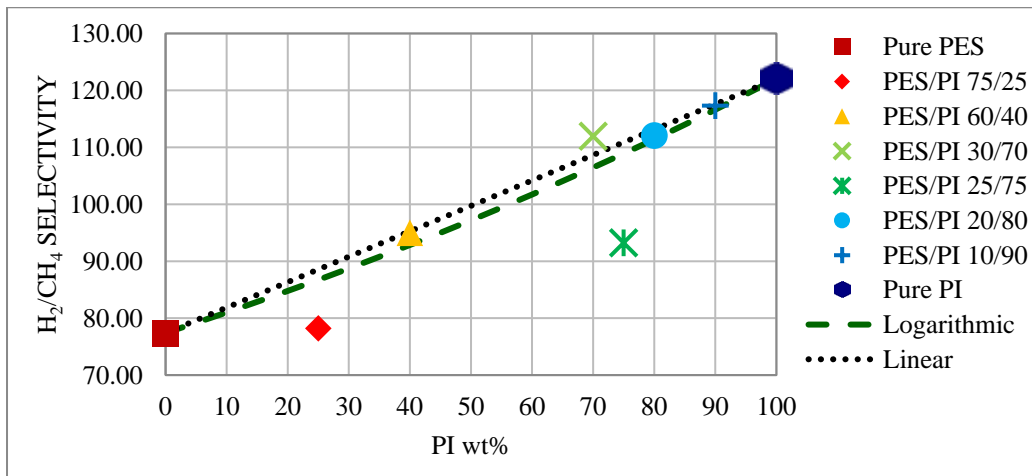
Şekil 6.11. Membran içindeki PI yüzdesinin CH₄ geçirgenliğine etkisi



Şekil 6.12. Membran içindeki PI yüzdesinin H_2/CO_2 ideal seçiciliğine etkisi

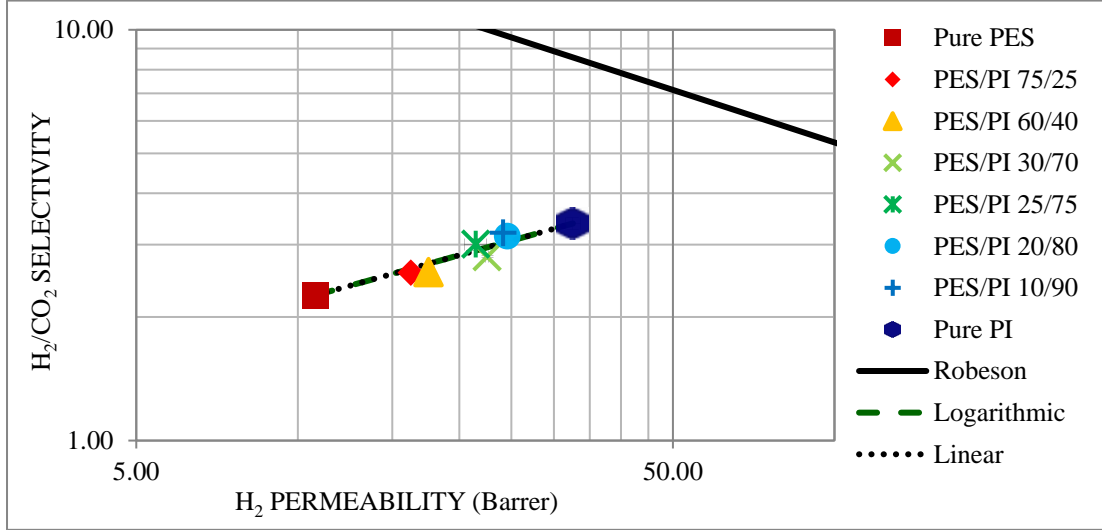


Şekil 6.13. Membran içindeki PI yüzdesinin CO_2/CH_4 ideal seçiciliğine etkisi

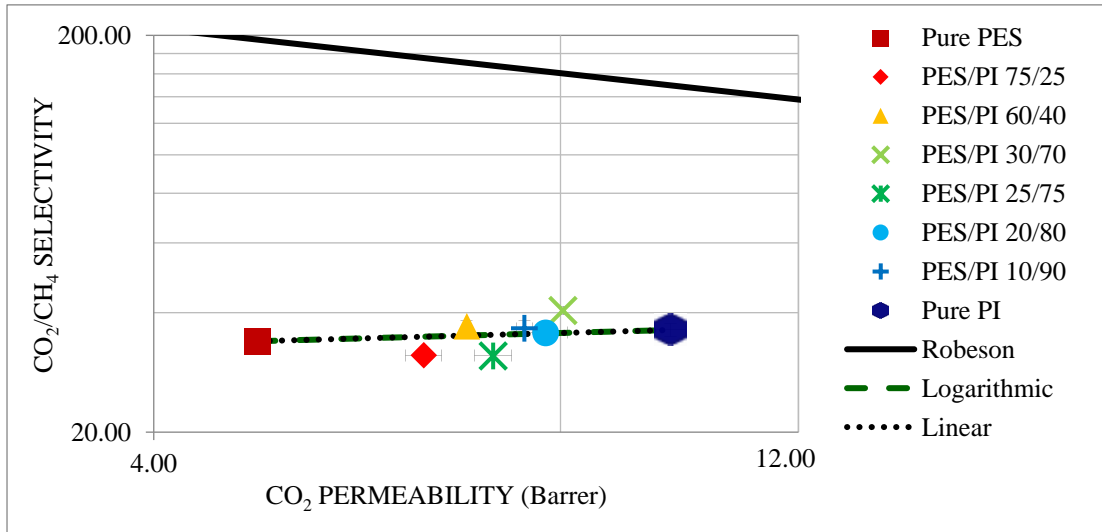


Şekil 6.14. Membran içindeki PI yüzdesinin H_2/CH_4 ideal seçiciliğine etkisi

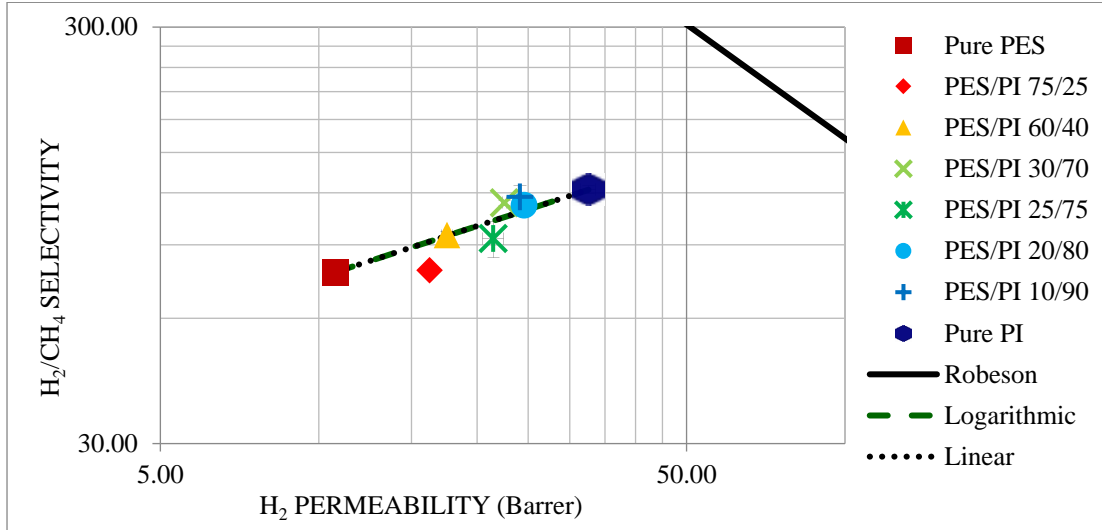
Şekil 6.15, 16 ve 17’de harman membranların ideal seçicilik ve geçirgenlik değerleri Robeson eğrisine göre verilmiştir. Sonuçlar membran içindeki PI miktarının artmasıyla membranın gaz geçirgenlik performansının üst sınır çizgisine doğru yaklaştığını göstermektedir.



Şekil 6.15. Harman membranların H₂/CO₂ çifti için üst sınır çizgisine göre performansı



Şekil 6.16. Harman membranların CO₂/CH₄ çifti için üst sınır çizgisine göre performansı



Şekil 6.17. Harman membranların H₂/CH₄ çifti için üst sınır çizgisine göre performansı

6.3.5. PES/PI/ZIF-8 Membranların Gaz Geçirgenlik Sonuçları

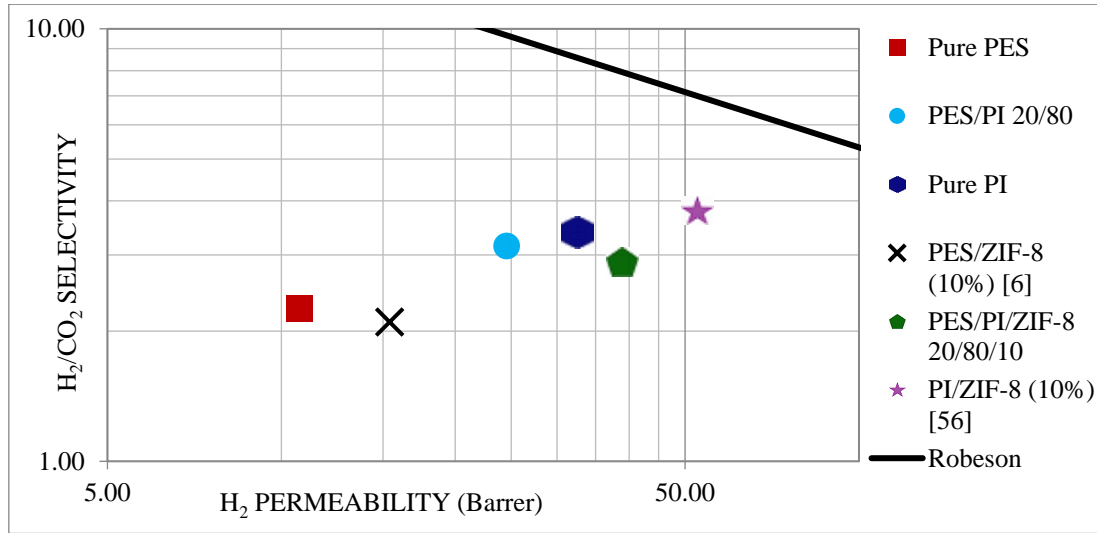
Polimer harmanına dayalı karışık matrisli membranlar PES/PI 20/80 membrana ortalama boyutu 60 nm olan ZIF-8 eklenmesi ile elde edilmiştir. Üretilen membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir. Tablo 6.6'da PES/PI/ZIF-8 membranın gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin dikkate değer oranda arttığı görülmektedir. Membranların geçirgenlik değerlerindeki artışın nano gözenekli ZIF-8'den kaynaklandığı düşünülmektedir. Gaz molekülleri geçirgenlik direnci yüksek olan polimer matrisi yerine direnci daha düşük olan ZIF-8 parçacıklarının gözeneklerinden geçmeyi tercih etmektedirler. Bu sayede membranların gaz geçirgenlik değerleri yükselir. Polimer ile ZIF-8 arasındaki yüzeyler arası boşluklar da membranın geçirgenliğini arttırmaktadır. Ancak, bu yüzeyler arası boşluklar aynı zamanda membranın seçicilik değerini düşürmektedir.

PES/PI 20/80 ve PES/PI/ZIF-8 20/80/10 membranların gaz geçirgenlik değerleri incelendiğinde her 3 gazın için de membranların geçirgenliğinin %60'ın üzerinde arttığı görülmüştür. Ancak beklendiği üzere H₂/CO₂ ve H₂/CH₄ seçiciliklerinde düşüş görülmüştür. Ancak bu düşüş %10'un altındadır ve PES/PI/ZIF-8 membranların PES/ZIF-8 membrana göre daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Bunlara ek olarak, PES/PI 20/80 harmanına %10 oranında ZIF-8 katılması H₂/CO₂ ve H₂/CH₄ seçiciliklerinin aksine CO₂/CH₄ seçiciliğini %3 artırmıştır. Tablodaki sonuçlar ayrıca Robeson tarafından tanımlanan üst sınır doğrusunun olduğu grafikler üzerinde de gösterilmiştir.

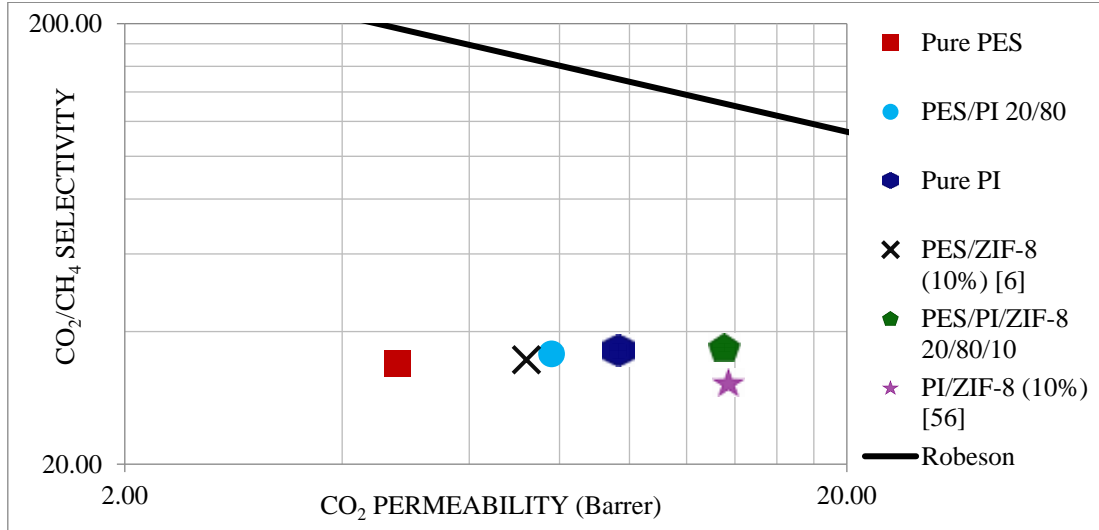
Tablo 6.6. PES/ZIF-8 (%10), PI/ZIF-8 (%10), PES/PI 20/80 ve PES/PI/ZIF-8 20/80/10 ince film membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları

	Geçirgenlik (Barrer)			Seçicilik		
	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
PES/PI/ZIF-8 20/80/10	39.6 ±1.7	13.5 ±0.5	0.37 ±0.02	2.9 ±0.1	36.8 ±0.7	106.4 ±2.5
PES/ZIF-8 (10%) [21]	15.4	7.2	0.24	2.1	34.5	72.9
PI/ZIF-8 (10%) [28]	52.6	13.7	0.26	3.8	30.6	117.7
PES/PI 20/80	24.6 ±0.5	7.8 ±0.3	0.22 ±0.01	3.2 ±0.1	35.6 ±1.5	112.1 ±4.0

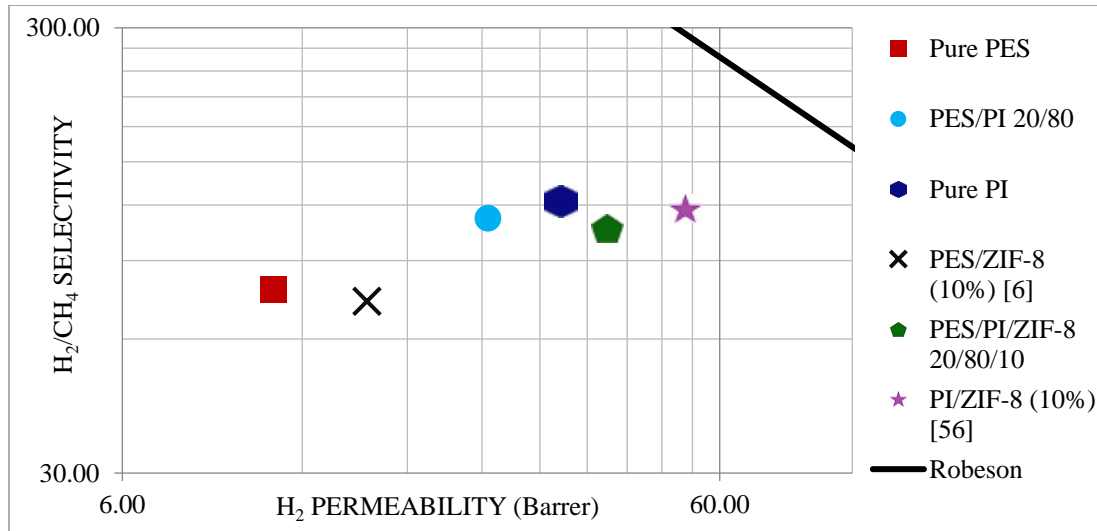
Şekil 6.18, 19 ve 20’de sırasıyla H₂/CO₂ , CO₂/CH₄ ve H₂/CH₄ çiftleri için saf PI, saf PES, PES/PI harman ve PES/PI/ZIF-8 karışık matrisli membranların üst sınır çizgisine gaz geçirgenlik performansları gösterilmiştir. Membran formülasyonuna ZIF-8 eklenmesiyle bütün membranların geçirgenlikleri artmıştır. Bununla birlikte seçicilikte önemli bir kayıp görülmemiştir. PES/PI/ZIF-8 20/80/10 membranın gaz ayırım performansı saf PI’den bile daha yüksektir. ZIF-8’in nano gözenekli yapısı ve ZIF-8 eklenmesiyle membran içinde oluşan kafes içinde elek (sieve-in-cage) yapısı geçirgenliklerdeki ve membran performansındaki artışın nedenidir.



Şekil 6.18. Harman ve karışık matrisli membranların H₂/CO₂ çifti için üst sınır çizgisine göre performansı



Şekil 6.19. Harman ve karışık matrisli membranların CO₂/CH₄ çifti için üst sınır çizgisine göre performansı



Şekil 6.20. Harman ve karışık matrisli membranların H₂/CH₄ çifti için üst sınır çizgisine göre performansı

6.4. Varılan Sonuçlar

1. Polietersülfon ve poliimidten oluşan harman membranlar çözücü buharlaştırma yöntemiyle üretilmiştir. İki polimer biribiri içinde tamamen çözünerek homojen membranlar oluşturmuşlardır. Membranların camsı geçiş sıcaklığı yapıdaki PI miktarının artmasıyla artmıştır. Membranların camsı geçiş sıcaklığı Gordon-Taylor modeli ile uyumlu olup k sabiti 0.7 olarak bulunmuştur. Bu da iki polimer arasındaki etkileşimin işaretidir.

2. Saf PI membraların gaz ayırım performansı saf PES membranlardan daha iyidir. Harman membran yapısındaki PI miktarı arttıkça membranların geçirgenlik ve ideal seçicilikleri artmıştır. En yüksek performansı %20 PES-%80 PI'ten oluşan harman membran göstermiştir. Bu membranın H_2 ve CO_2 geçirgenlikleri sırasıyla 24.6 ve 7.8 Barrer, CO_2/CH_4 ve H_2/CH_4 ideal seçicilikleri ise 35.6 ve 112.1'dir.
3. %20 PES-%80 PI'ten oluşan harman membranlara ZIF-8 eklenmesiyle bütün gazların geçirgenlikleri önemli miktarda artmıştır. Öte yandan H_2/CO_2 ve H_2/CH_4 ideal seçiciliklerinde sırasıyla %5 ve %6 düşüş olmuş, CO_2/CH_4 ideal seçiciliğinde ise %3'lük bir artış olmuştur. Buna göre karışık matrisli harman membranının H_2 ve CO_2 geçirgenlikleri sırasıyla 39.6 ve 13.5 Barrer, CO_2/CH_4 ve H_2/CH_4 ideal seçicilikleri ise 36.8 ve 106.4 olmuştur.

7. İNCE FİLM ASİMETRİK PES/PI ve PES/PI/ZIF-8 HARMAN MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

7.1. Giriş

Polimer harmanlı membranlar ve dolgu maddesi kullanılarak hazırlanan karışık matrisli membranlar gaz ayırım süreçlerinde kullanım potansiyeli yüksek olan malzemelerdir. Proje kapsamında asimetrik polimer harman ve asimetrik karışık matrisli membranlar üretilmiştir. Membranların asimetrik yapıda olmaları için kuru/ıslak faz değişim yöntemi kullanılmaktadır. Kuru faz değişimi kızılötesi lamba kullanılarak gerçekleştirilirken, ıslak faz değişimi su buharı yardımıyla tamamlanmaktadır. Islak faz değişimi sırasında istenen nem oranının ayarlanabilmesi için membran döküm işlemi koşullandırılmış ortam kabinin içerisinde gerçekleştirilmektedir. Tüm döküm işlemlerinde nem oranı %80'e sabitlenmiştir.

Polimer harmanlı membranlar polietersülfon (PES) ve polimid (PI) kullanılarak hazırlanmıştır. Membran çözeltisi hazırlanırken kullanılan çözücü maddeler ise dimetilformamid (DMF) ve tetrahidrofuran (THF)'dir. Karışık matrisli membranlar hazırlanırken 60 nm boyutundaki ZIF-8 dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. ZIF-8 gaz adsorplama kapasitesi yüksek, kimyasal ve ısı kararlılığı iyi bir malzemedir. Yüksek yüzey alanına (1300 - 1600 m²/g) sahip olduğundan dolayı kinetik çapları küçük gazların ayırımı için kullanıma uygun bir membran dolgu maddesidir.

Polimer harmanlı membranlar PES/PI/20/80, PES/PI/50/50 ve PES/PI/80/20 oranlarında hazırlanıp H₂, CO₂ ve CH₄ gazları için 35°C'de geçirimsizlikleri ölçülmüş, ve H₂/CH₄, CO₂/CH₄ ideal seçicilikleri belirlenmiştir. Karışık matrisli membranlar ise %10 oranında ZIF-8 içeriği ile hazırlanmış ve polimer harman membranlarda olduğu gibi H₂, CO₂ ve CH₄ gazlarının geçirgenlikleri ölçülerek gaz ayırım performansları belirlenmiştir.

Membran içerisindeki PES ve ZIF-8 uyumsuzluğunu gidermek için membran performansının önemli oranda arttıran düşük moleküler ağırlıklı katkı maddesi içeren asimetrik membranlar üretilmiştir. Uyumlaştırıcı katkı maddesi olarak paranitroanilin (pNA) kullanılmıştır. Üretilen membranlar DSC, TGA ve SEM ile analiz edilerek karakterize edilmiştir.

7.2. Deneysel Çalışma

7.2.1. Malzemeler

Membran hazırlanırken kullanılan polimid reçine, toz halinde Alfa Aesar'dan satın alındı. Bu polimerin camlaşma sıcaklığı (T_g) 300 °C, molekül ağırlığı 80000 g/mol ve özkütlesi 1,2 g/cm³tür. Kullanılan bir diğer polimer olan PES ise Solvay'den (Radel A-100) temin edildi.

Polimerlerin içerisinde soğurulmuş halde olabilecek gazların giderilmesi için polimerler kullanılmadan en az 1 gün önce 80°C sıcaklığa ayarlanmış etüvde bekletilir. Dimetilformamid (DMF) ve tetrahidrofuran (THF), çözücü madde olarak seçildi ve DMF Sigma-Aldrich'ten satın alınırken THF Merck'ten temin edildi. ZIF-8 sentezi için gerekli olan çinko nitrat hekzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Across'dan, 2-metilimidazol ve metanol ise Sigma-Aldrich firmasından satın alındı.

7.3. ZIF-8 Sentezi

ZIF-8 kristallerinin sentezi, Keser vd. (2014) tarafından hazırlanmış makaledeki sentez yöntemi dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, öncelikle 4,8 g çinko nitrat hekzahidrat bir beherin içerisinde 180,8 g metanolün içerisinde çözdürüldü. Aynı zamanda, başka bir beherde 10,6 g 2-metilimidazol ve 180,8 g metanol karıştırıldı. İki karışım da homojen hale geldikten sonra, çinko nitrat hekzahidrat içeren karışım 2-metilimidazol-metanol karışımına eklendi. Bu işlemten sonra ZIF-8 kristalleri oluşumu için gereken reaksiyon başladı. Reaksiyon karışımı, ZIF-8 kristallerinin oluşumunu tamamlamak için 1 saat boyunca 300 rpm'de karıştırılır. Kristaller oluştuğu çözeltinin renginin beyazlaştığı gözlemlenir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, çözelti içerisindeki ZIF-8 kristalleri santrifüj yardımıyla çöktürülür. Ardından, çöktürülen ZIF-8 kristalleri metanol ile 2 kez yıkanır ve santrifüjde tekrar çöktürülür. Bu işlemin amacı, ZIF-8 kristallerinin gözeneklerini tıkayabilecek geride kalan çinko nitrat hekzahidrat ve 2-metilimidazolü gidermektir. Yıkama işleminden sonra çöktürülen ZIF-8 kristalleri 80 °C etüvde kurutulur ve kalan metanol uçurulur. Membran çözeltisi hazırlanırken kullanılacak ZIF-8 kristalleri, çözeltiye eklemekten önce 180 °C etüvde aktif hale getirilmelidir.

7.4. Asimetrik PES/PI Harman Membranların Hazırlanması

Polimer harman membran çözeltisi, polimerlerin DMF içerisinde sırasıyla eklenip çözdürülmesiyle elde edilir. Çalışmalar sırasında asimetrik membranlar, sadece PES/PI/20/80 harmanlama oranında hazırlandılar. Çözelti hazırlanırken öncelikle 9,5 g DMF ve 4 g THF kapaklı cam bir şişenin içerisine alınır ve 0,8 g PES eklenir. Bu karışım 1 gün boyunca karıştırıldıktan sonra 3,6 g PI azar azar karışıma eklenir. Her polimer eklemesinden önce karışım ultrasonik banyoya yerleştirilir. Bunun amacı, çözelti içerisindeki polimer-çözücü ve polimer-polimer arasındaki etkileşimi kuvvetlendirmek ve homojenliği arttırmaktır. Membran çözeltisi hazır hale geldiğinde, kalınlık ayarı yapılabilen bir bıçak yardımıyla cam üzerine ince bir film halinde dökülür. THF'ı hızlıca buharlaştırmak ve seçici yüzey tabakasını oluşturmak için camdaki membran tabakasının üzerine kızılötesi ışık tutulur. Ardından, membran faz değişimini gerçekleştirmek üzere ortalama %80 nem oranına sahip su buharına maruz

bırakılır. Faz değişimi tamamlandığında, membran geride kalan çözücülerini buharlaştırmak ve membranı kurutmak için 120 °C'de ve vakum altında 1 gün boyunca tutulur.

PES (kütlece%)	PES (g)	PI (kütlece%)	PI (g)	Toplam katı miktarı (g)	DMF miktarı (g)	THF miktarı (g)	Membran ismi
20	0.80	80	3.20	4.00	9.5	4	PES/PI/20/80

7.4.1. PES/PI/ZIF-8 Karışık Matrisli Membranların Hazırlanması

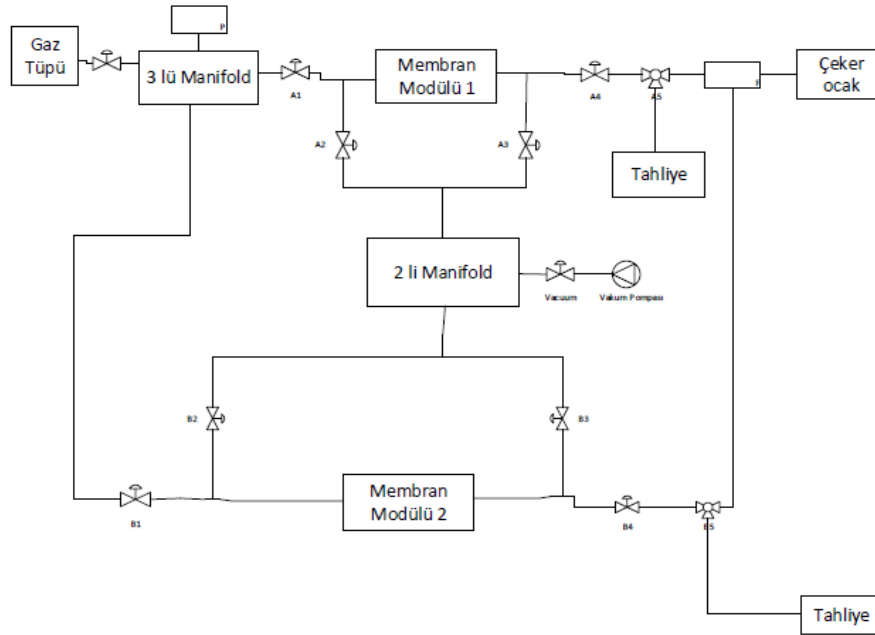
Metanol ile yıkanan ZIF-8 kristalleri membran çözeltisine eklenmeden önce bir kez de DMF ile yıkanır ve santrifüj yardımıyla çöktürülür. Öncelikle istenilen miktardaki ZIF-8 kristali, 9,5 g DMF içerisine eklenir ve homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırılır. Ardından, 4 g THF karışıma eklenir ve polimerler belirlenen oranlarda karışıma konulur. PES/PI harman membranların hazırlanmasında olduğu gibi, homojenliği arttırmak amacıyla her polimer eklemesi sırasında çözelti ultrasonik banyoya yerleştirilir. İstenen homojen membran çözeltisi elde edildikten sonra, döküm işlemi ve faz değişim yöntemi PES/PI harman membranlarında izlenen prosedürün aynısıdır.

PES (kt.%)	PES (g)	PI (kt.%)	PI (g)	ZIF-8 (kt.%)	ZIF-8 (g)	Toplam katı miktarı (g)	DMF miktarı (g)	THF miktarı (g)	Membran ismi
20	0.8	80	3.2	10	0.4	4.4	9.5	4	PES/PI/ZIF-8 20/80/10

7.4.2. Membranların Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

Gaz geçirgenlik deneyleri, laboratuvarında kurulan sistem aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Bu sistem kullanılarak, hem sabit hacim-değişken basınç yöntemi hem de sabit basınç-değişken hacim yöntemi aynı anda kullanılabilir. Sistem, pnömatik poliüretan hortumlar ve iki yollu-üç yollu Aignep vanalar kullanılarak kurulmuştur. Düz membran ölçümüne uygun membran alanı 9,6 m² lik iki adet modül kullanılmaktadır. Sistem kurulumu iki modülün de aynı anda vakuma alınıp aynı anda ölçüm yapılmasına olanak sağlamaktadır. Modüller ölçüm sırasında sıcaklık değeri ayarlanabilir etüvün içerisinde tutulmaktadır ve sıcaklığı Pt100 tipi termokupl yardımıyla ölçülmektedir. Düzenegi vakuma almak için iki kademeli Edward vakum pompası kullanılmaktadır.

Gaz geçirgenlik ölçümleri, transmembran basıncı (TMP) 3 bar ve 35 °C sıcaklıkta yapılmaktadır. Öncelikle, 9,6 m² boyutunda kesilmiş membran parçası modüle yerleştirilir ve ortalama 1,5 saat vakum altında tutulur. Bunun amacı, önceki testten dolayı membran gözeneklerinde birikmiş olabilecek gazları ya da havanın nemini gidermektir. Gaz geçirgenlik ölçümü sabit basınç-değişken hacim yöntemi ile yapılıyorsa membranın süzüntü tarafı atmosfere açık olacağından dolayı, besleme basıncı 3 bar'a ayarlanır. Besleme ve süzüntü hattı arasındaki bu basınç farkı, prosesin itici gücünü oluşturur. Süzüntü kısmına geçen gazların miktarı köpük akışölçer kullanılarak ölçülür. Gaz geçirgenlik ölçümü sabit hacim-değişken basınç yöntemi ile yapılıyorsa membranın süzüntü kısmı vakum altında tutulur. Transmembran basıncı 3 bar olması gerektiğinden besleme basıncı 2 bar'a ayarlanır. Süzüntü kısmındaki basınç artışı basınçölçer ile ölçülür ve değerler bilgisayara kaydedilir. Gaz geçirgenlik deneyleri sırasında kullanılan gazlar, H₂ (Linde, 99,99%), CO₂ (Linde 99,99%) ve CH₄ (Linde 99,95%)'tür. İki yöntem için kullanılan sistem şemaları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir:



Şekil 7.1. Sabit basınç-değişken hacim yönteminde kullanılan sistem şeması

7.5. Sonuçlar ve Tartışma

7.5.1. ZIF-8 Kristallerinin Karakterizasyonu

Üretilen ZIF-8 partiküllerinin istenen kristalizeye sahip olup olmadığını tespit etmek için, partiküller X-Işını kırınım yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir (Şekil 7.2). Sentezlenen ZIF-8 kristalleri geride kalan metanolü gidermek için 80 °C sıcaklığa set edilmiş etüv içerisinde bir gece boyunca kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, ZIF-8 kristalleri bir havanda ezilip aktif hale getirilmek için 180 °C sıcaklığındaki bir etüv içerisinde bir gece boyunca bekletilmiştir.

Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin ortalama parçacık boyutu 50 ± 18 nm olarak hesaplanmıştır. Beklenen tanecik boyutu ise 60 nm'dir ve hesaplanan boyut ile beklenen boyut birbirlerine yakın değerlerdir. Bu üretilen ZIF-8 kristallerinin istenen morfolojik yapıya sahip olduğunun kanıtıdır.

7.5.2. Polimer Harmanlı ve Karışık Matrisli Membranların Karakterizasyonu

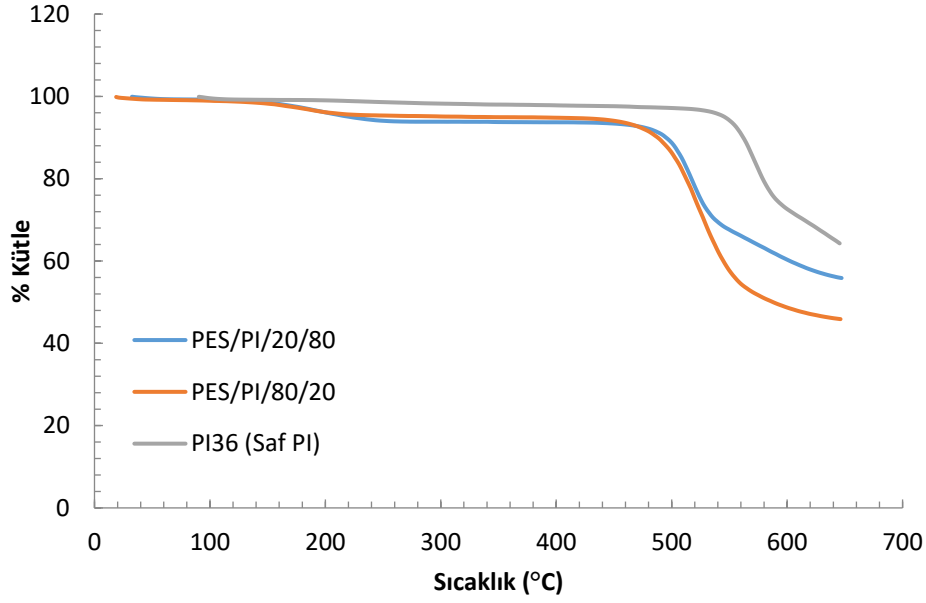
Üretilen membranların içerisinde tutulmuş geriye kalan çözücü miktarını hesaplayabilmek ve membranların ısı kararlılığını belirleyebilmek için termal gravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Bu analiz yöntemi, sabit ısıtma hızında membrandaki polimer kütlesindeki değişme oranını bulma prensibine dayanır. Farklı oranlarda ve farklı koşullarda üretilmiş membranlara ait detaylı TGA sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 7.1. Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları

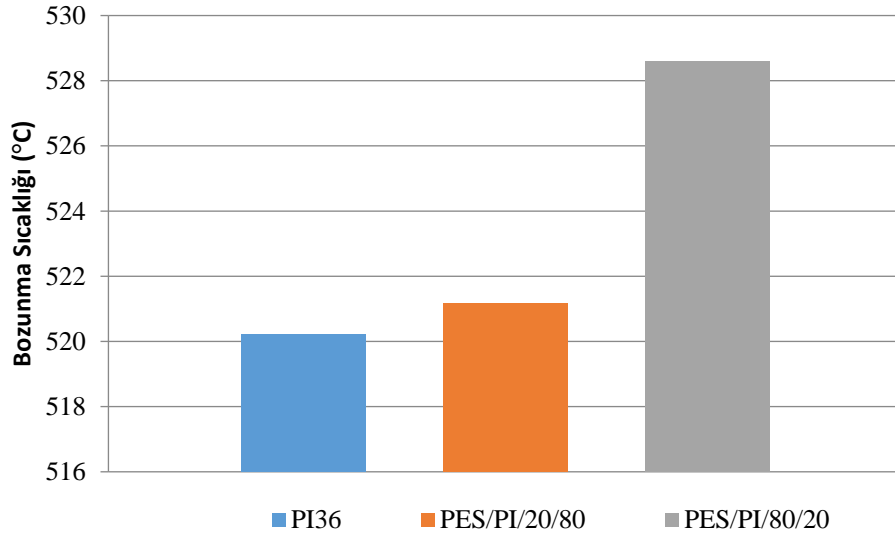
Kütlece %		Kütlece %	Kütlece %	Bozunma	Kütle
PES	PI	ZIF-8	PNA	Sıcaklığı (°C)	Kayıbı (%)
20	80	0	0	521.17	35.69
50	50	0	0	522.40	52.59
80	20	0	0	528.61	54.06
20	80	10	0	484.69	46.56
20	80	10	4	485.00	49.02
0	100	0	0	520.23	43.07
0	100	3	0	508.11	43.67

PI36 (Saf PI), PES/PI/20/80 ve PES/PI/80/20 membranlarının TGA sonuçlarına göre elde edilen grafikleri Şekil 7.3'te gösterilmiştir.

Şekil 7.4 incelendiğinde, bütün membranlarda büyük orandaki kütle kaybının 450°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda olduğu görülmüştür. Ayrıca membran içerisindeki PES miktarı arttırıldıkça kütle kaybının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Aynı membranların bozunma sıcaklıkları ise Şekil 7.5'te gösterilmiştir.



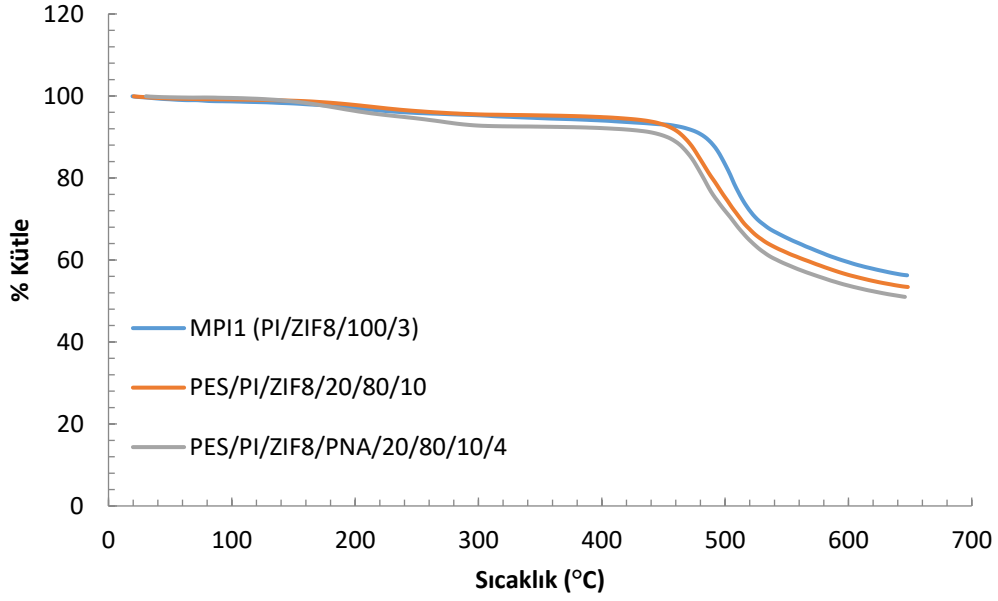
Şekil 7.4. PI36, PES/PI/20/80 ve PES/PI/80/20 membranlarının TGA grafiği



Şekil 7.5. PI36, PES/PI/20/80 ve PES/PI/80/20 membranlarının bozunma sıcaklıkları

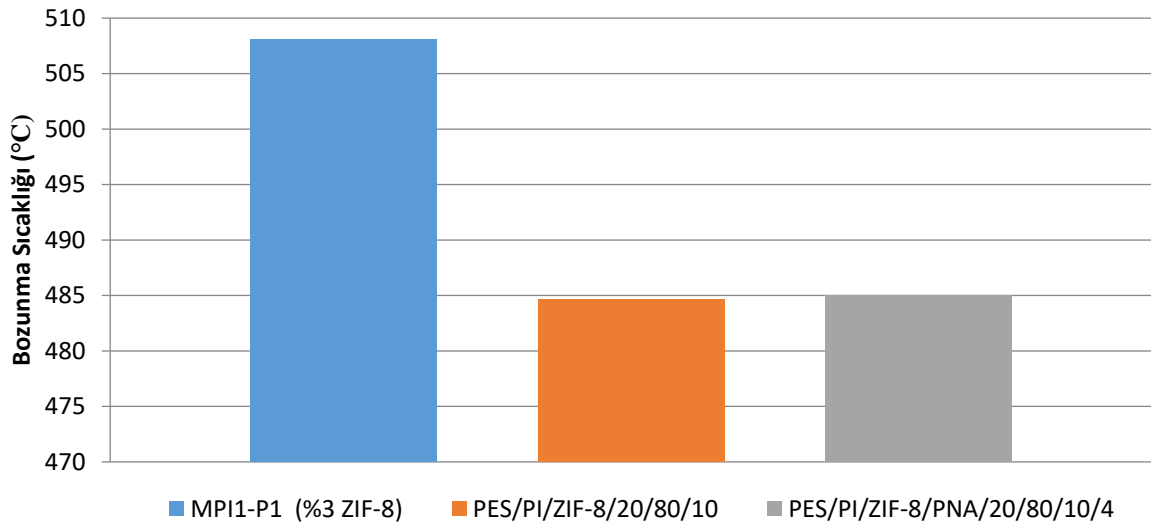
PI36, PES/PI/20/80 ve PES/PI/80/20 membranlarının bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında, membran içerisinde PES miktarı arttıkça bozunma sıcaklığının arttığı görülmektedir. Bu nedenle, PES polimerinin PI polimerine göre daha iyi termal kararlılığa sahip olduğunu söylenebilir.

MPI1-P1, PES/PI/ZIF-8/20/80/10 ve PES/PI/ZIF-8/PNA/20/80/10/4 membranlarının TGA grafikleri ise Şekil 7.6'da gösterilmiştir.



Şekil 7.6. MPI1-P1, PES/PI/ZIF-8/20/80/10 ve PES/PI/ZIF-8/PNA/20/80/10/4 membranlarının TGA grafikleri

Şekil 7.6. incelendiğinde, bütün membranlarda büyük orandaki kütle kaybının 400°C'nin üstündeki sıcaklıklarda olduğu görülmüştür. Ayrıca, membran içerisindeki ZIF-8 miktarı artırıldıkça kütle kaybında artış elde edilmiştir. Aynı membranların bozunma sıcaklıkları ise Şekil 7.7'de gösterilmiştir.



Şekil 7.7. MPI1-P1, PES/PI/ZIF-8/20/80/10 ve PES/PI/ZIF-8/PNA/20/80/10/4 membranlarının bozunma sıcaklıkları

MPI1-P1, PES/PI/ZIF-8/20/80/10 ve PES/PI/ZIF-8/PNA/20/80/10/4 membranlarının bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında, membran içerisindeki ZIF-8 oran arttıkça bozunma sıcaklığının düştüğü görülmektedir. PNA eklenmesinin ise membranın bozunma sıcaklığında ciddi bir değişime sebep olmadığı gözlemlenmiştir.

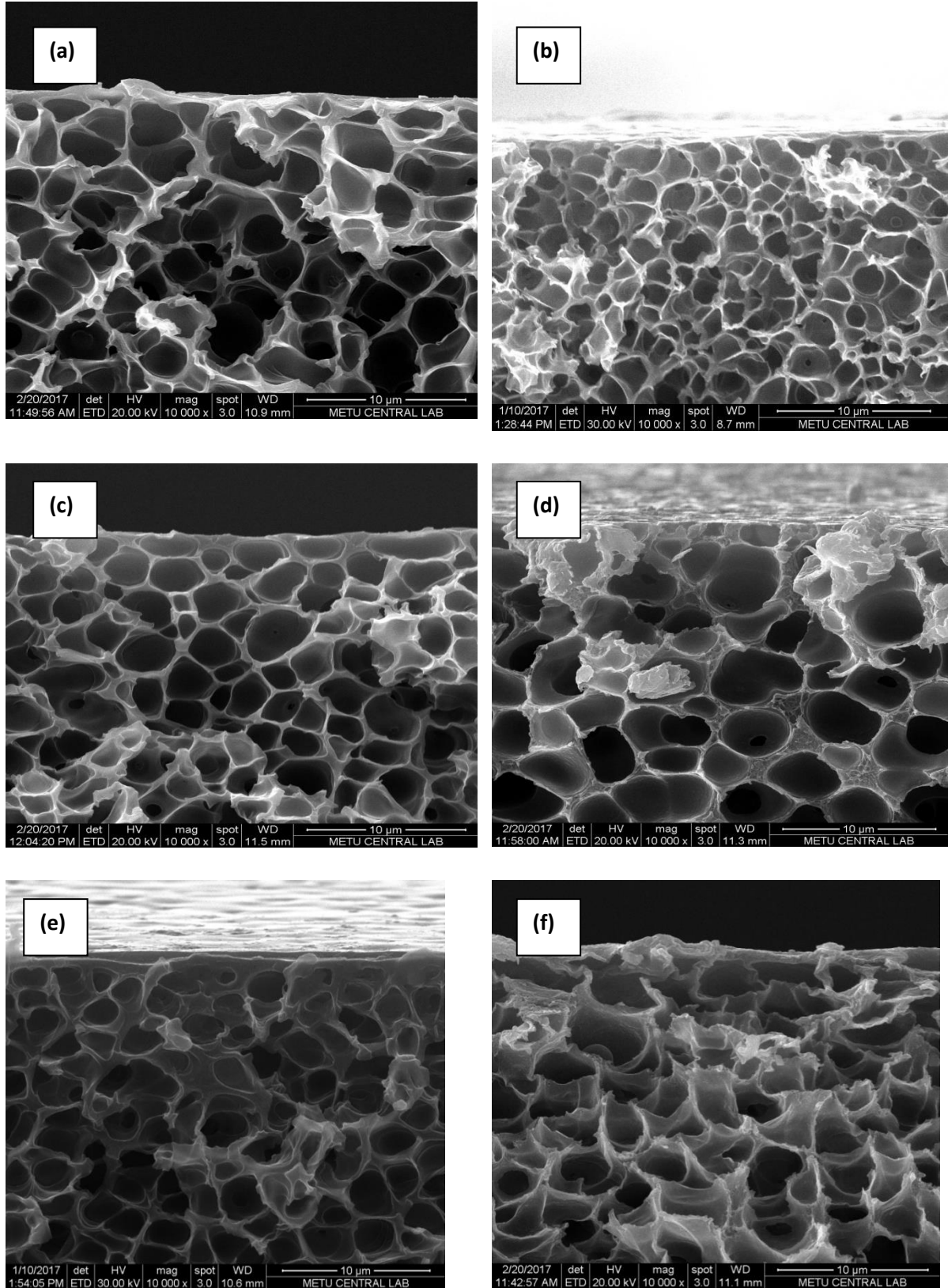
Diferansiyel taramalı kalorimetre üretilen membranların camsı geçiş sıcaklıklarını tespit etmek için kullanılan bir analiz yöntemidir. Farklı tipte üretilen her membran için DSC analizi yapılmış ve camsı geçiş sıcaklıkları hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler birbirleri ile karşılaştırılmış ve üretilen membranın özelliği hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. DSC sonuçlarına göre, üretilen membranların hesaplanan camsı geçiş sıcaklıkları Tablo 7.2’de gösterilmiştir.

Tablo 7.2. Üretilen membranların DSC sonuçları

Membran İsmi	Camsı Geçiş Sıcaklığı, T _g (°C)
PI36 (Saf PI)	154.04
M-PI1-P1 (PI/ZIF-8/100/3)	180.83
PES/PI/20/80	147.06
PES/PI/80/20	120.57
PES/PI/ZIF8/20/80/10	104.76
PES/PI/ZIF8/PNA/20/80/10/4	104.13

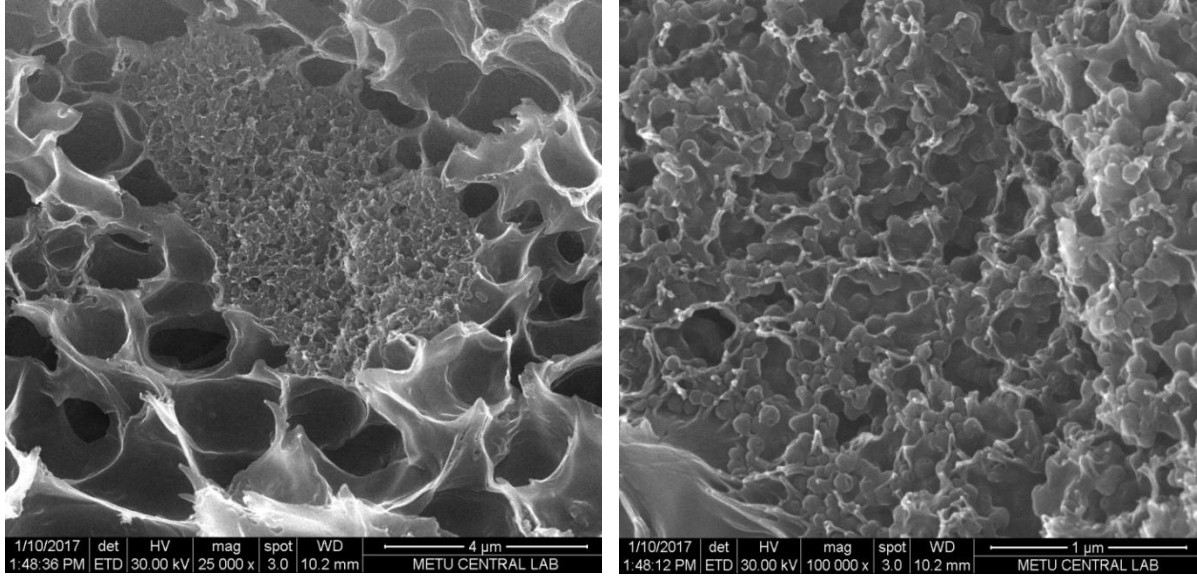
Tablo 7.2’de gösterilen DSC sonuçları incelendiğinde, polimer harmanlı membranlarda PES miktarı artırıldıkça camsı geçiş sıcaklığında azalma görülmektedir. Ayrıca, polimer harmanlı membranlara ZIF-8 kristalleri eklenip karışık matrisli membran haline getirildiğinde camsı geçiş sıcaklığının azaldığı gözlemlenmiştir. Aynı karışık matrisli membrana uyumlaştırıcı madde olarak PNA eklendiğinde ise camsı geçiş sıcaklığında herhangi bir değişme olmamaktadır.

Üretilen polimer harmanlı ve karışık matrisli membranların morfolojik yapılarının belirlenebilmesi için taramalı elektron mikroskopu görüntüleri incelenmiştir. Farklı polimer oranlarında hazırlanan ve ıslak faz değişimi su buharı yardımıyla gerçekleştirilen harman ve karışık matrisli membranların kesit görüntüleri Şekil 7.8’de gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, ıslak faz değişimi su buharı yardımıyla gerçekleştirilen membranların, saf su yardımıyla gerçekleştirilenlere göre farklı bir gözenek yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Saf su ile ıslak faz değişimi gerçekleştirilen membranlarda parmaklı gözenek yapısı oluşurken, su buharı ile ıslak faz değişimi gerçekleştirilen membranlarda süngerimsi gözenek yapısı oluşmuştur.



Şekil 7.8. (a) PES/PI/20/80 (b) PES/PI/50/50 (c) PES/PI/80/20 (d) PES/PI/ZIF8/20/80/10 (e) PES/PI/ZIF8/PNA/20/80/0/4 (f) PES/PI/ZIF8/PNA/20/80/10/4

ZIF-8 kullanılarak hazırlanan karışık matrisli membranlar daha yüksek büyütme oranlarında incelendiğinde membran gözenağı içerisinde ZIF-8 kümelenmesi gözlemlenmektedir. Bunun sebebi, membran çözeltisi hazırlanırken ZIF-8 taneciklerinin iyi dağıtılamaması ile ilgilidir. SEM görüntülerinde gözlemlenen kümeleşme Şekil 7.9'da gösterilmiştir.



Şekil 7.9. PES/PI/ZIF8/20/80/10 membranındaki ZIF-8 parçacıklarının kümelenmesi

7.5.3. Polimer Harmanlı ve Karışık Matrisli Membranların Tek Gaz Geçirimsilik

Sonuçları

PES/PI polimerlerinin farklı oranlarda karıştırılarak harman membran oluşturulmasının ve bu membranlara dolgu maddesi olarak ZIF-8 kristalinin belli oranda karıştırılmasıyla karışık matrisli membran elde edilmesinin membran performansına olan etkisini incelemek için, H₂, CO₂ ve CH₄ geçirimsilikleri ölçülmüştür ve ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. Ölçümler, 35 °C sıcaklıkta ve transmembran basıncı 3 bar basınca ayarlanarak yapılmıştır. Tek gaz geçirimsiliği ölçülen tüm membranların ıslak faz değişimleri koşullandırılmış ortam kabini kullanılarak %80 nem oranına sahip su buharı ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen bütün membranların tek gaz geçirimsiliği ve bu değerler kullanılarak hesaplanan ideal seçicilikleri Tablo 7.3'te gösterilmiştir.

Membran isimlerinde kullanılan sayılar o membranın üretilen kaçınıcı membran olduğunu, kullanılan harfler ise aynı membranın kaçınıcı parçası olduğunu temsil etmektedir. Örneğin, PES/PI/20/80-1a olarak adlandırılan membranda 1 sayısı o membranın üretilen ilk membran olduğunu, a harfi ise ilk membranın ilk parçası olduğunu ifade etmektedir.

Tablo 7.3. Polimer harman ve karışık matrisli membranların H₂, CO₂,CH₄ geçirimsilikleri

Membran İsmi	Geçirimsilik (GPU)			İdeal Seçicilik		
	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
PES/PI/20/80-1a	5.88	5.40	0.11	1	49	53
PES/PI/20/80-2a	4.40	2.28	0.09	2	25	49
PES/PI/20/80-3a (IR süresi: 120 sn.)	0.55	0.38	0.02	2	20	29
PES/PI/50/50-1a	5.50	3.00	0.13	2	23	42
PES/PI/50/50-2a (IR süresi: 120 sn.)	1.74	0.90	0.09	2	10	19
PES/PI/80/20-3a (IR süresi: 120 sn.)	5.37	2.08	0.09	3	23	60
PES/PI/ZIF-8/20/80/10-1a	15.06	8.82	2.96	2	3	3
PES/PI/ZIF-8/20/80/10-2a	3.25	2.12	0.08	2	27	41
PES/PI/ZIF-8/20/80/10-3a	4.94	3.13	0.65	2	5	8
PES/PI/ZIF-8/20/80/10-4a (IR süresi: 120 sn.)	2.28	1.18	0.52	2	2	4
PES/PI/IF-8/50/50/10-1a	9.99	5.16	0.77	2	7	13
PES/PI/IF-8/50/50/10-2a (IR süresi: 120 sn.)	1.03	0.25	0.13	4	2	8
PES/PI/ZIF-8/80/20/10-1a	2.24	1.14	0.81	2	2	3
PES/PI/ZIF-8/80/20/10-2a	5.18	2.05	0.07	3	29	74
PES/PI/ZIF-8/PNA/20/80/0/4-1a	3.12	1.22	0.04	3	31	78
PES/PI/ZIF-8/PNA/20/80/10/4-1a	6.86	3.39	0.40	2	8	16
PES/PI/ZIF-8/PNA/20/80/10/4-2a	4.11	1.62	0.71	3	2	6
PES/PI/ZIF-8/PNA/20/80/10/4-3a	5.10	1.64	0.08	3	21	64
PES/PI/ZIF-8/PNA/50/50/10/4-2a	0.69	0.28	0.06	3	5	12

Tablo 7.3 listelenmiş membranlardan IR lamba süresi belirtilmemiş olanların kuru faz değişimi IR lamba süresi 40 saniye olarak sabitlenmiş şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu membranların tek gaz geçirimsilik ve H₂/CO₂, CO₂/CH₄, H₂/CH₄ ideal seçicilik değerleri incelendiğinde, üretilen membranlarda yüksek ideal seçicilik değerlerinin elde edilebildiği ancak tekrarlanabilirlik açısından problemler yaşandığı görülmüştür. Bu problemin sebebinin membran döküm işlemi veya membranın faz değişiminin tamamlanmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

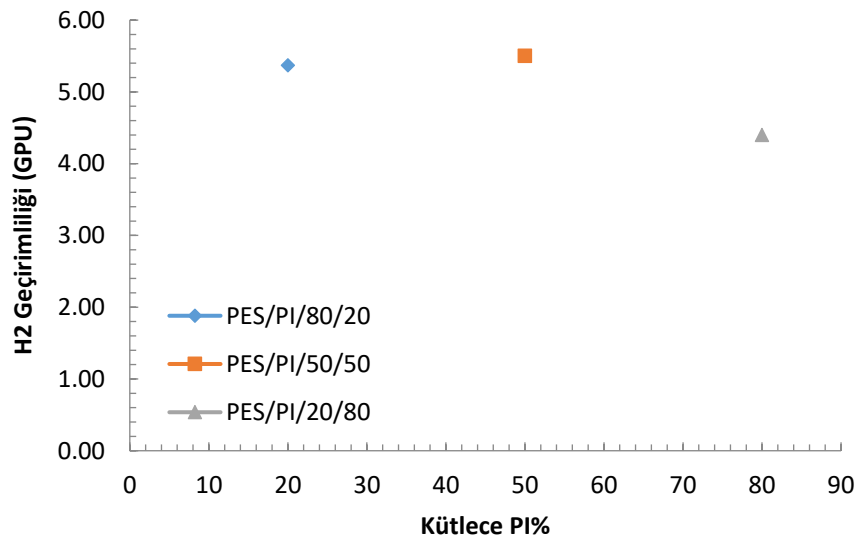
7.5.4. Polimer Harmanlı Membranların Tek Gaz Geçirimsilik Sonuçları

Üretilen membranlardaki PI miktarının membran geçirimsiliğine ve seçiciliğine olan etkisinin gözlemlenebilmesi için polimer harmanlı membranlar ve karışık matrisli membranlar için elde edilmiş en yüksek seçiciliğe sahip olan membranlar baz alındı ve bu membranlar üzerinden karşılaştırma yapılmıştır. Karşılaştırma için seçilen polimer harmanlı membranlar ve onların geçirimsilik-seçicilik değerleri Tablo 7.4’de gösterilmiştir.

Tablo 7.4. Karşılaştırma için seçilen polimer harmanlı membranlar ve onların geçirimsilik-seçicilik değerleri

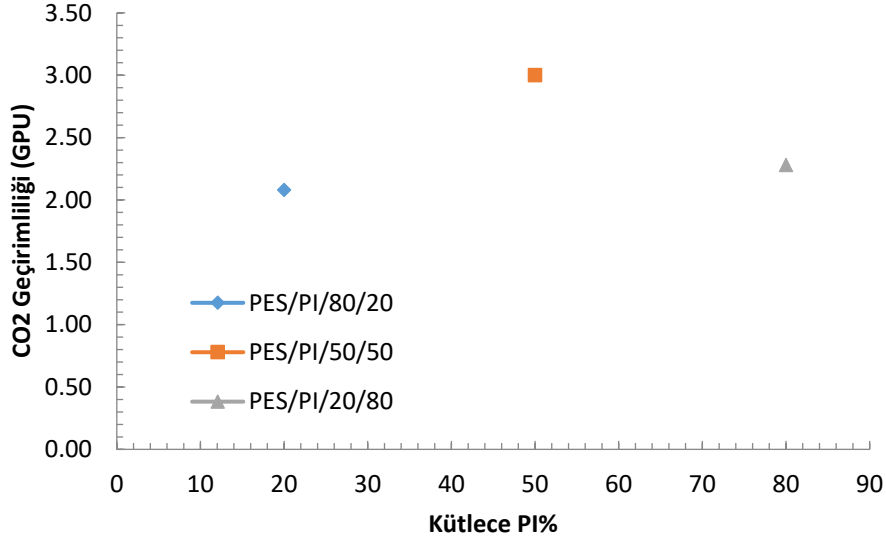
Membran Adı	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
	Geçirimsiliği	Geçirimsiliği	Geçirimsiliği	Seçiciliği	Seçiciliği	Seçiciliği
	(GPU)	(GPU)	(GPU)			
PES/PI/20/80	4.40	2.28	0.09	2	25	49
PES/PI/50/50	5.50	3.00	0.13	2	23	42
PES/PI/80/20	5.37	2.08	0.09	3	23	60

Polimer harmanı içerisindeki PI miktarının H₂ geçirimsiliğine olan etkisi Şekil 7.10’da gösterilmiştir. Grafiğe bakıldığında, membran içerisindeki kütlece PI miktarı %20’den %50’ye arttırıldığında H₂ geçirimsiliği artarken, %50’den %80’e çıkartıldığında geçirimsilik değeri düşmüştür.



Şekil 7.10. Kütlece %PI – H₂ Geçirimsiliği Grafiği

Membran içerisindeki kütlece PI miktarının artışı CO_2 geçirimsiliği için H_2 geçirimsiliği ile aynı sonucu göstermektedir. Kütlece %PI miktarı %20'den %50'ye çıkartıldığında CO_2 geçirimsiliğinde artış olurken, %50'den %80'e çıkartıldığında düşüş gözlemlenmiştir. Kütlece %PI – CO_2 geçirimsiliği grafiği Şekil 7.11'da gösterilmiştir.

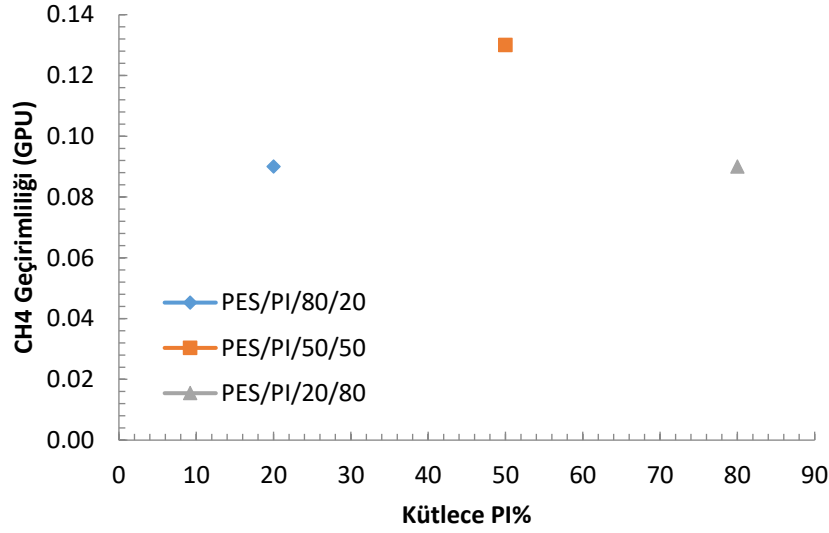


Şekil 7.11. Kütlece %PI – CO_2 Geçirimsiliği Grafiği

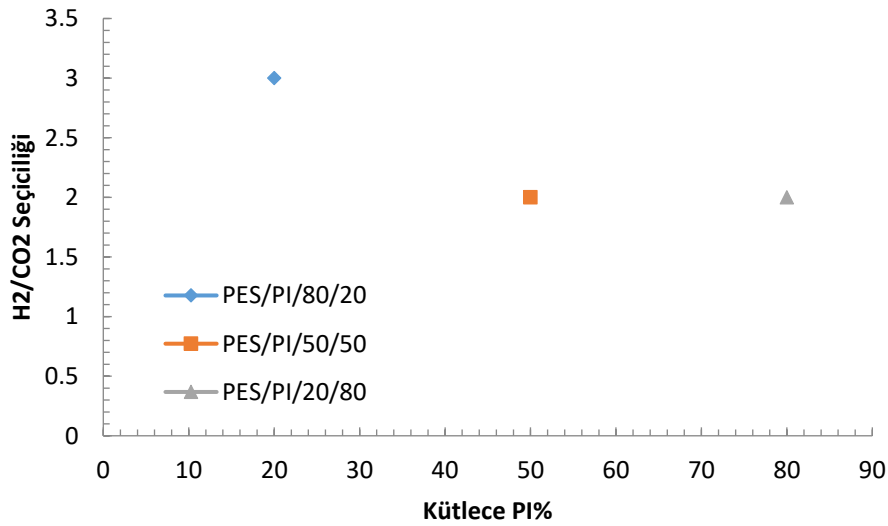
CH_4 geçirimsiliğinin kütlece %PI artışına bağlı olarak değişimi gösteren grafik Şekil 7.10'da gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, PES/PI/20/80 ve PES/PI/80/20 membranlarının CH_4 geçirimsiliğinin aynı olduğu tespit edilmiştir. Kütlece %50 PI içeren membranın CH_4 geçirimsiliği ise diğer iki polimer harman oranındaki geçirimsilik değerine göre daha yüksek bulunmuştur.

Farklı polimer harman oranlarında hazırlanan membranların H_2 , CO_2 ve CH_4 geçirimsilikleri karşılaştırıldıktan sonra aynı membranların H_2/CO_2 , CO_2/CH_4 ve H_2/CH_4 ideal seçicilikleri de Şekil 7.12, Şekil 7.13 ve Şekil 7.14'te karşılaştırılmıştır.

Membran içerisindeki kütlece %PI artışının H_2/CO_2 ideal seçiciliğine olan etkisi Şekil 7.12'de gösterilmiştir. Grafiğe göre, membrandaki kütlece %PI miktarı arttırıldıkça H_2/CO_2 ideal seçiciliğinde az miktarda düşüş görülmüştür.

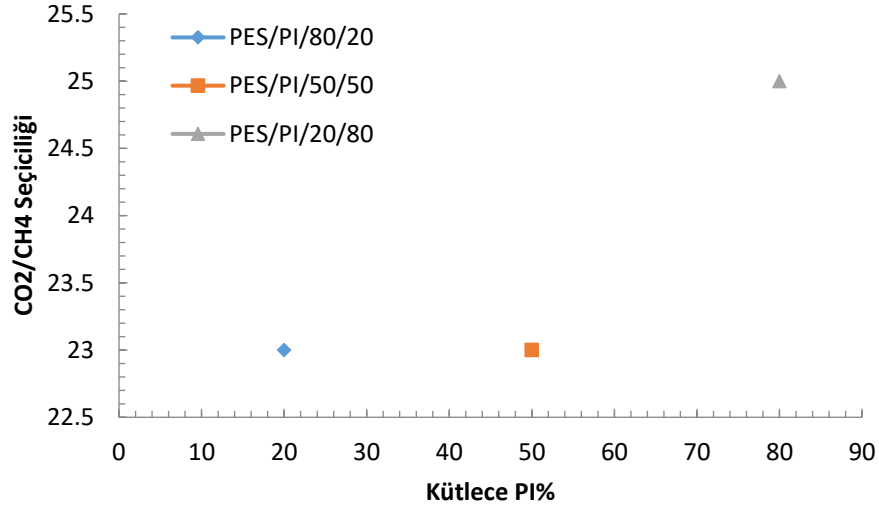


Şekil 7.12. Küttelece %PI – CH₄ Geçirimliliği Grafiği



Şekil 7.13. Küttelece %PI – H₂/CO₂ Seçiciliği Grafiği

Üretilen polimer harmanlı membranların CO₂/CH₄ ideal seçiciliği incelendiğinde ise, membran içerisindeki küttelece %PI miktarı %20'den %50'ye çıkartıldığında ideal seçiciliğin sabit kaldığı, %50 'den %80'e çıkartıldığında da ideal seçiciliğin arttığı gözlemlenmiştir. Küttelece %PI – CO₂/CH₄ ideal seçicilik grafiği Şekil 7.14'de gösterilmiştir.



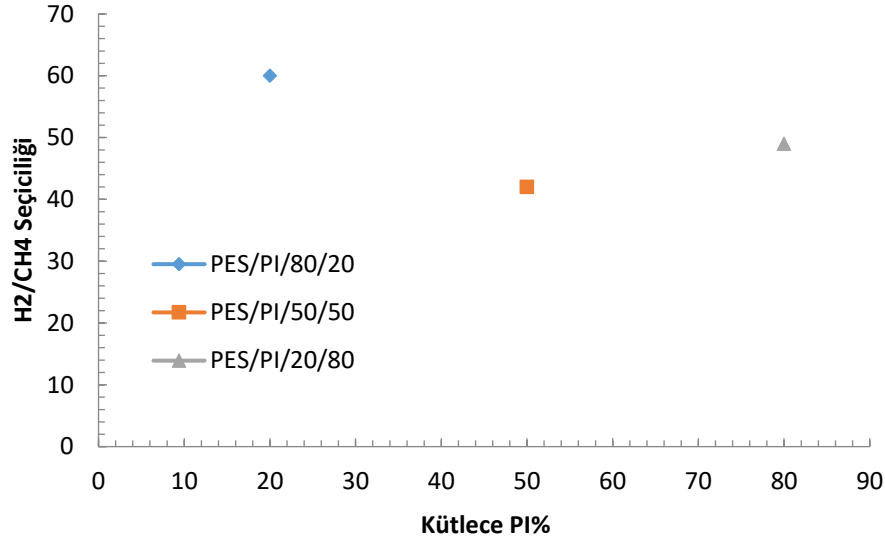
Şekil 7.14. Kütlece %PI – CO₂/CH₄ ideal seçiciliği grafiği

Membran içerisindeki %PI miktarının H₂/CH₄ ideal seçiciliğine olan etkisi de H₂/CO₂ ideal seçiciliğine %50 PI oranına kadar benzerlik göstermektedir. Kütlece PI miktarı %50'den %80'e çıkartıldığında ise H₂/CH₄ ideal seçiciliği artmakta H₂/CO₂ ideal seçiciliği ise sabit kalmaktadır. CH₄ gazının molekül çapı, H₂ ve CO₂ gazları ile kıyaslandığında daha büyüktür. Bu nedenle, CH₄ moleküllerinin membran içerisinde çözünmesi ve difüzyonu diğer gazlara göre daha yavaş olmaktadır. Kütlece %PI – H₂/CH₄ ideal seçicilik grafiği Şekil 7.15'te verilmiştir.

7.5.5. Karışık Matrisli Membranların Tek Gaz Geçirimsilik Sonuçları

Farklı oranlarda hazırlanmış polimer harmanlı membranların tek gaz geçirimsilik ve ideal seçicilik değerlendirmesi yapıldıktan sonra aynı polimer oranlarındaki membranların kütlece 10% ZIF-8 içeren karışık matrisli membranlar tek gaz geçirgenlikleri incelendi. Fakat bu incelemeye PES/PI/ZIF-8/50/50/10 membranı dahil edilmedi çünkü bu oranda yüksek seçiciliğe sahip membran üretilmedi. Karşılaştırması yalpan membranların tek gaz geçirimsilikleri ve ideal seçicilikleri Tablo 7.5'de gösterilmiştir.

PES/PI/20/80, PES/PI/50/50, PES/PI/80/20, PES/PI/ZIF-8/20/80/10 ve PES/PI/ZIF-8/80/20/10 membranlarının H₂ geçirgenlikleri ve H₂/CO₂ seçicilikleri Şekil 7.16'da karşılaştırılmıştır. Grafik incelendiğinde, membrana ZIF-8 dolgu maddesinin eklenmesi H₂ geçirgenliği ya da seçicilik bakımından olumsuz etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, membran çözeltisi içerisinde ZIF-8 taneciklerinin iyi dağıtılamaması ve ZIF-8 kümeleri halinde membran gözeneklerini tıkadığı düşünülmektedir. Bu membranların SEM görüntüleri de bu düşüncüyü doğrular niteliktedir.

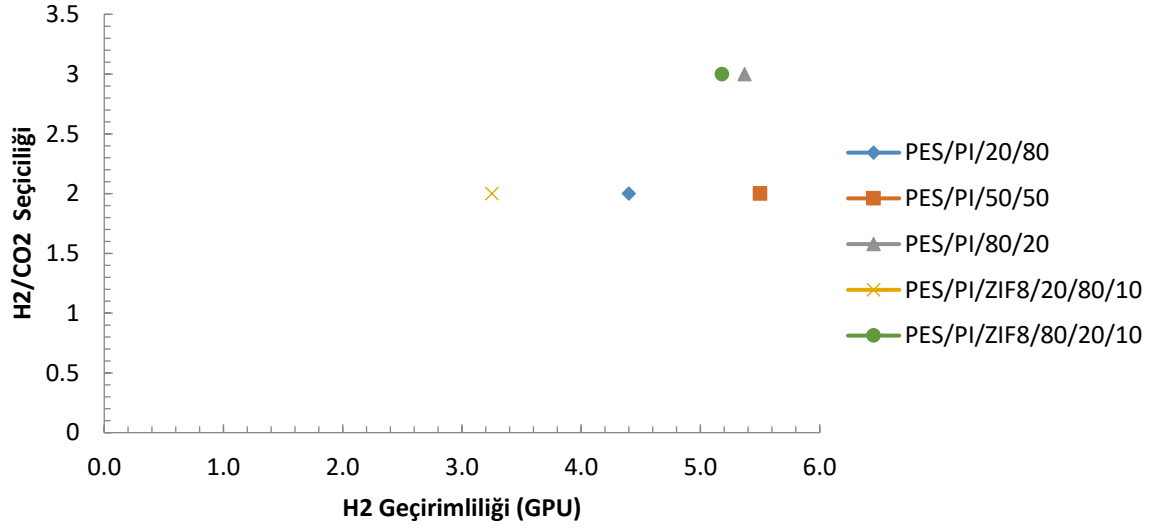


Şekil 7.15. Kütlece %PI – H₂/CH₄ ideal seçicilik grafiği

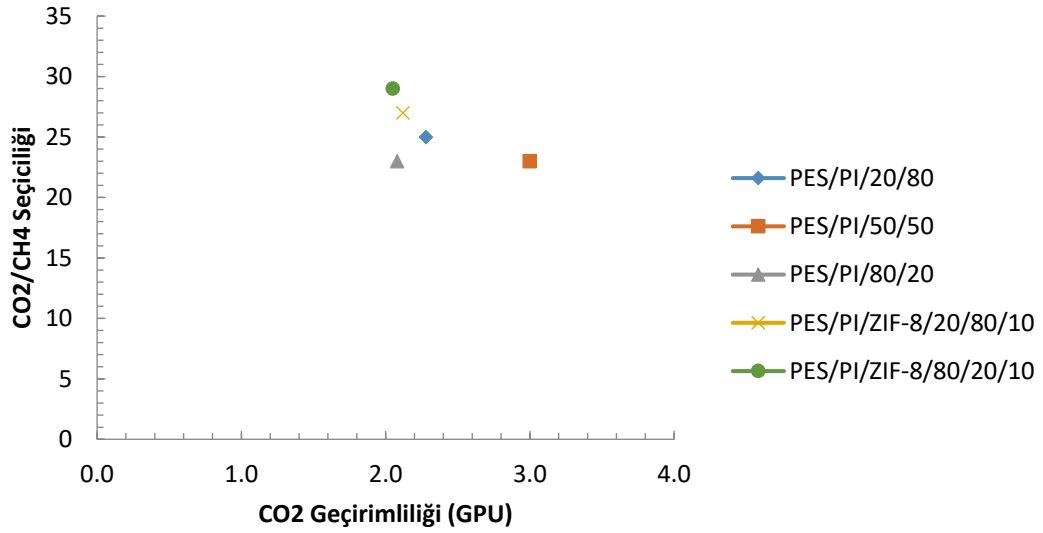
Tablo 7.5. Polimer harmanlı ve karışık matrisli membranların tek gaz geçirimsilikleri ve ideal seçicilikleri

Membran İsmi	H ₂ Geçirimsiliği	CO ₂ Geçirimsiliği	CH ₄ Geçirimsiliği	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
PES/PI/20/80	4.4	2.28	0.09	2	25	49
PES/PI/50/50	5.5	3	0.13	2	23	42
PES/PI/80/20	5.37	2.08	0.09	3	23	60
PES/PI/ZIF-8/20/80/10	3.25	2.12	0.08	2	27	41
PES/PI/ZIF-8/80/20/10	5.18	2.05	0.07	3	29	74

PES/PI/20/80, PES/PI/50/50, PES/PI/80/20, PES/PI/ZIF-8/20/80/10 ve PES/PI/ZIF-8/80/20/10 membranlarının CO₂ geçirgenlikleri ve CO₂/CH₄ seçicilikleri Şekil 7.17’de karşılaştırılmıştır. Bu grafiğe göre karışık matrisli membranların polimer harmanlı membranlara göre daha düşük CO₂ geçirgenliğine sahip olduğu ve buna bağlı olarak CO₂/CH₄ ideal seçiciliğinin de yüksek olduğu görülmektedir. Bu membran performansı açısından elde edilmek istenen ve beklenen bir sonuçtur.

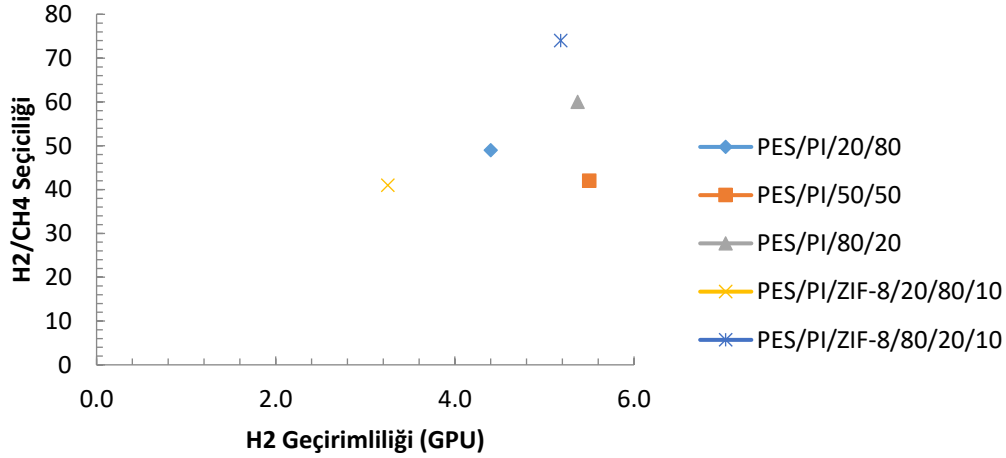


Şekil 7.16. H₂ Geçirimsiliği – H₂/CO₂ Seçiciliği Grafiği



Şekil 7.17. CO₂ geçirimsiliği – CO₂/CH₄ seçiciliği grafiği

Son olarak, PES/PI/20/80, PES/PI/50/50, PES/PI/80/20, PES/PI/ZIF-8/20/80/10 ve PES/PI/ZIF-8/80/20/10 membranlarının H₂ geçirgenlikleri ve H₂/CH₄ seçicilikleri Şekil 7.18de karşılaştırılmıştır. Bu grafiğe göre, PES/PI/ZIF-8/80/20/10 membranı beklenildiği gibi membran seçiciliğini arttırmıştır fakat PES/PI/ZIF-8/20/80/10 membranının H₂/CH₄ seçiciliği düşük bulunmuştur. Bunun sebebi ise daha önce bahsedildiği gibi membran gözeneklerinde ZIF-8 kümeleşmesi ya da membran üretim koşullarını etken olabilmektedir.



Şekil 7.18. H₂ geçirimsiliği – H₂/CH₄ seçiciliği grafiği

7.6. Varılan Sonuçlar

Bu çalışmada, asimetrik yapıda üretilen PES/PI polimer harmanlı ve ZIF-8 dolgu maddesi içeren karışık matrisli membranların sabit sıcaklık ve basınç altında tek gaz geçirimsilikleri test edilmiştir. Membranların kuru faz değişimi IR lamba kullanılarak gerçekleştirilirken, ıslak faz değişimi %80 nem oranında su buharı kullanılarak yapılmıştır. İstenilen ortam koşullarının sağlanabilmesi için membran döküm işlemi koşullandırılmış ortam kabininin içerisinde gerçekleştirilmiştir. Membran üretimi için kullanılan polimerlerin ve ZIF-8 dolgu maddesinin karakterizasyonu için XRD, TGA ve DSC analizleri yapılmıştır. Ayrıca, membran morfolojisinin belirlenmesi için SEM görüntüleri incelenmiştir. Membranların geçirimsilik testi için H₂, CO₂ ve CH₄ gazları kullanılmış ve H₂/CO₂, CO₂/CH₄ ve H₂/CH₄ ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. Üretilen ZIF-8 partiküllerinin istenen kristalliliğe sahip olup olmadığını tespit edebilmek için XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda, ZIF-8 partiküllerine ait olan değerler ile referans değerlerinin aynı olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, üretilen ZIF-8 partiküllerinin istenilen kristalliliğe sahip olduğunu göstermiştir.
2. Membran üretimi için kullanılan polimerlerin termal dayanıklılığını test etmek için TGA analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucuna göre, polimer harmanlı membranlarda büyük orandaki kütle kaybının 450 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda olduğu görülmüştür. Membran içerisindeki PI miktarı azaltıldıkça kütle kaybının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Aynı membranlarda PES miktarı artırıldıkça bozunma sıcaklıklarının da arttığı gözlemlenmiştir. Karışık matrisli membranlarda ise büyük orandaki kütle kaybı 400 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda olmuştur. Ayrıca, membrandaki ZIF-8 oranı arttıkça kütle kaybında artış meydana gelmiş ve bozunma sıcaklıkları azalmıştır.

3. Yapılan DSC sonuçlarına göre, polimer harmanlı membranlarda PI miktarı azaltıldıkça camsı geçiş sıcaklığında azalma görülmüştür. Ayrıca, karışık matrisli membranlarda ZIF-8 miktarı artırıldıkça camsı geçiş sıcaklığı azalmıştır. Uyumlaştırıcı madde olan PNA'nın ise camsı geçiş sıcaklığına etkisi olmamıştır.
4. Polimer harmanlı ve karışık matrisli membranların SEM görüntüleri incelendiğinde, gözenek yapısının süngerimsi yapıda olduğu görülmüştür. Karışık matrisli membranların kesit alanına bakıldığında, ZIF-8 kristallerinin kesit boyunca dağılımının iyi olmadığı ve kristallerin membran gözeneklerinde kümelenmiş halde olduğu gözlemlenmiştir.
5. Üretilen membranların tek gaz geçirimsilik test sonuçlarına göre, membranlarda yüksek ideal seçicilik değerlerinin elde edilebildiği ancak tekrarlanabilirlik açısından problemler yaşandığı görülmüştür.

8. ASİMETRİK PES ve PI KOVUKLU ELYAF MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

8.1. Giriş

Biyogazın arıtılmasında organik (PES, CA, PI, PDMS), inorganik (karbon moleküler elek, zeolit, seramik) ve kompozit maddeler kullanılmaktadır. En iyi ayırma özelliklerinin polimerik olmayan, ısı ve kimyasal dayanımı yüksek alümina, zeolit gibi maddeler göstermektedir. Fakat bu maddelerin kullanılması yüksek maliyetleri ve düşük mekanik özellikleri nedeniyle kısıtlıdır. Bu nedenle biyogazın arıtılmasında polimerik membranlar daha çok tercih edilmektedir. Gösterdikleri geçirgenlik ve seçicilik kombinasyonundan ötürü biyogaz arıtım marketinde kullanılan membranların % 80'i CA ve PI'dan üretilmektedir. Membranların çalıştırıldığı sıcaklık ve basıncın membran performansı üzerinde önemli bir etkisi olmaktadır. Membran performanslarını kıyaslama açısından çalışma koşullarının aynı tutularak farklı tip polimerden üretilen membranların CO₂/CH₄ seçicilik değerleri Tablo 8.1'de gösterilmiştir.

Tablo 8.1. Membran polimer tipine göre elde edilen CO₂/CH₄ seçiciliği

Membran polimer tipi	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Referans
Cellulose acetate	35	(Falbo vd. 2016)
Polyimide	49	(Falbo vd. 2016)
Polyphenylene oxide	42	(Falbo vd. 2016)
DD3R zeolite membrane on α -alumina disc support	600	(Iarikov ve Oyama, 2011)
Polydimethylsiloxane-PDMS	3,2	(Jusoh, 2016)

Bu çalışmada asimetrik yapılı saf poliamid (PI) kovuklu elyaf membranlar, kuru-ıslak faz değişim yöntemi ile iki ağızlı iplik borusu kullanılarak çözelti eğirme prosesi ile üretilmektedir. Polimer çözeltisinde çözücü olarak dimetilformamit (DMF) ve çözücü-olmayan sıvı eklentisi olarak tetrahydrofuran (THF) kullanılmaktadır. Üretilen kovuklu elyaf membranlar PEBAX 1657 solüsyonu ve PEBAX 1657 ve ZIF-8 karışımı ile daldırma yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Polimer çözeltisi ve kovuk sıvısı akış hızının, çözücü-olmayan sıvı eklentisinin, ısıtma bölgesinin sıcaklığının, hava boşluğu mesafesinin ve membran kaplamasının kovuklu elyaf membranın morfolojisine ve H₂, CO₂, CH₄ saf gazları kullanılarak test edilen gaz ayırım performansına etkileri araştırılmıştır.

8.2. Deneysel Çalışma

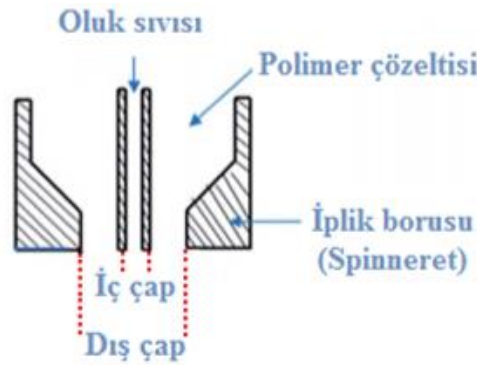
8.2.1. Malzemeler

Poliether sulfone (PES) Ultrason E 6020P BASF firmasından, Polyimide (PI) Alfa Aesar firmasından, PEBAX 1657, Arkema firmasından; Dimetilformamit ($> \% 99$), Sigma-Aldrich firmasından; Çinko nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\%98$) peletleri Acros firmasından tedarik edilmiştir. Metanol (CH_3OH , $\%99.8$), Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), Tetrahydrofuran ($>\% 99.9$) ve 2-methylimidazole (H_{mim} , 99%) Merck firmasından tedarik edilmiştir. Tüm kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

8.2.2. Kovuklu Elyaf Membranların Hazırlanması

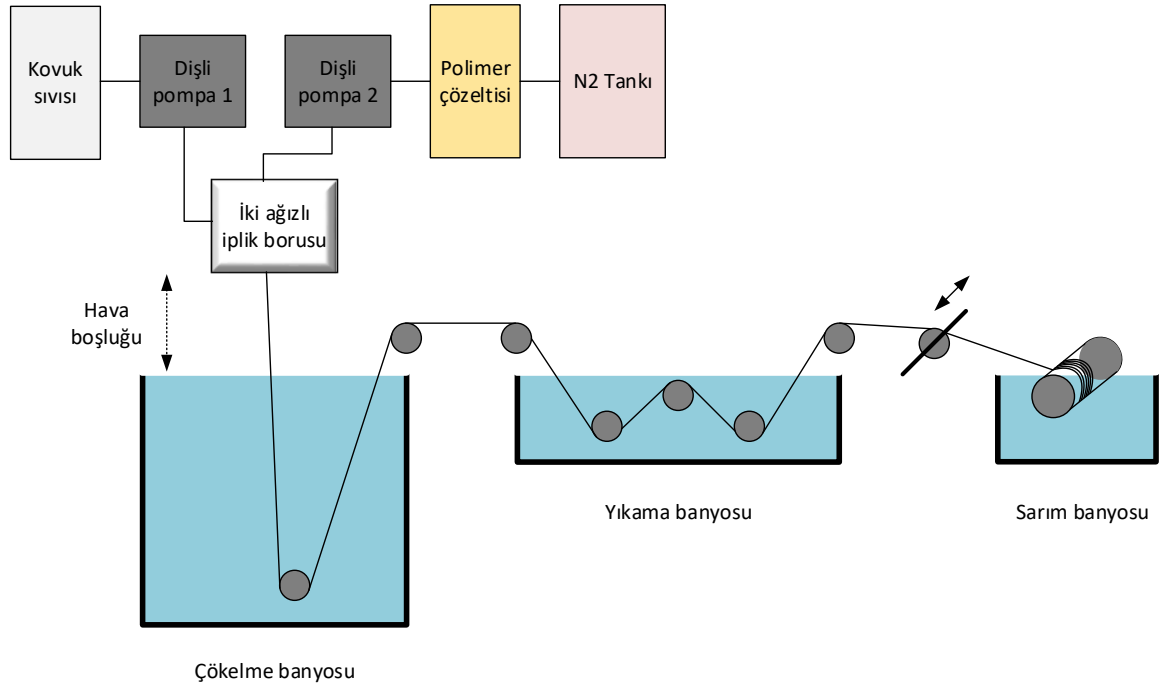
Kovuklu elyaf membranların hazırlanmasında polimer çözeltisi ve kovuk sıvısı olmak üzere iki farklı çözelti kullanılmıştır. Polimer çözeltisi; saf PES polimerinin veya saf PI polimerinin, dimetilformamit (DMF) solventinde çözülerek çözücü-olmayan sıvının da eklenmesiyle hazırlanmaktadır. Polimer çözeltisinin sıcaklığı $60\text{ }^\circ\text{C}$ de tutularak, çözelti konsantrasyonu $\% 5$ oranında artırılarak istenilen yüzdede PES ve PI çözeltisi hazırlanmıştır. Polimer çözeltisi 30 dakika boyunca degaz edilerek $35\text{ }^\circ\text{C}$ de bir gece dinlenmeye bırakılmıştır. Oluk sıvısı dimetilformamit ve damıtılmış suyun belirlenen oranlarda karıştırılması ile elde edilmiştir.

Kovuklu elyaf membranlar, çözelti eğirme yöntemi ile Şekil 8.1'de gösterilen iki ağızlı iplik borusu (twin-orifice spinneret) kullanılarak üretilmektedir. Oluk sıvısının akıtıldığı kanalın iç çapı 300 micron olup polimer çözeltisinin akıtıldığı kanalın dış çapı 1.2 mm dir.



Şekil 8.1. İki ağızlı iplik borusunun şematik gösterimi

İki ağızlı iplik borusundan eğrilen kovuklu elyaf membranların kuru/ıslak faz değişimi metodu kullanılarak üretiminin sağlanması amacıyla Şekil 8.2'de gösterilen sistem kurulmuştur.



Şekil 8.2. Çözelti eğirme yöntemiyle kovuklu elyaf membran üretimi

Azot gazı yardımıyla 1 bar g de basınçlandırılan polimer çözeltisi ve kovuk sıvısı istenilen akış hızlarının sağlanması amacıyla dişli pompa kullanılarak iki ağızlı iplik borusuna gönderilmektedir. Burada polimer çözeltisi ve kovuk sıvısı uygun konfigürasyonda iplik borusundan çıkarak kuru faz değişiminin yaşandığı hava boşluğundan geçmektedir. Çökeltme banyosunda kovuklu elyaf membranda ıslak faz değişiminin gerçekleşmesinin ardından, membran yapısında kalan çözücünün uzaklaştırılması amacıyla yıkama banyosundan geçirilmektedir. İleri geri hareket eden hizalayıcı makara yardımıyla yıkama banyosundan gelen kovuklu elyaf membranlar üst üste sarılması önlenerek sarım banyosundaki sarıcı makaraya sarılmaktadır.

Çözelti eğirme yöntemiyle üretilen kovuklu elyaf membranlarda çözelti eğirme koşullarından olan oluk sıvısı kompozisyonu, polimer çözeltisi kompozisyonu, koagülasyon banyo sıvısı ve koagülasyon banyosu sıcaklığı sabit tutulmuştur (Tablo 8.2.).

Tablo 8.2. Sabit tutulan çözelti eğirme koşulları

Oluk sıvısının kompozisyonu (DMF:H ₂ O) (% m / %m)	Koagülasyon banyo sıvısı	Koagülasyon banyosu sıcaklığı (°C)
90:10	Çeşme suyu	16 ± 2

Üretilen kovuklu elyaf membranlara kullanılan çözelti eğirme koşullarına göre farklı kodlar verilmiştir. Çözelti eğirme koşullarından oluk sıvısının akış hızı, polimer çözeltisinde kullanılan polimer tipi, kompozisyonu ve akış hızı, hava boşluğunun mesafesi ve konvektif ısıtma bölgesinin varlığına göre belirlenen membran kodları Tablo 8.3’de gösterilmektedir.

Tablo 8.3. Çözelti eğirme koşullarına göre membran kodları

Membran Kodu	Oluk sıvısının akış hızı (g/dk)	Polimer çözeltisinde kullanılan polimer tipi	Polimer çözeltisi kompozisyonu (Polimer:THF:D MF) (m/m)	Polimer çözeltisi akış hızı (g/min)	Hava boşluğu (cm)	Konvektif ısıtma bölgesi sıcaklığı
PI.B20.D30 .AG 12	0.5	PI	30:0:70	1.0	12	35 °C
PI.B30.D30 .AG 12	0.75	PI	30:0:70	1.0	12	35 °C
PI.B40.D30 .AG 12	1	PI	30:0:70	1.0	12	35 °C
PI.B20.D10 0.AG 12	0.5	PI	30:0:70	2.6	12	35 °C
PI.B30.D10 0.AG 12	0.75	PI	30:0:70	2.6	12	35 °C
PI.B40.D10 0.AG 12	1	PI	30:0:70	2.6	12	35 °C
PI.B20.D30 .AG 12	0.5	PI	30:0:70	1.0	12	50 °C
PI.B30.D30 .AG 12	0.75	PI	30:0:70	1.0	12	50 °C
PI.B40.D30 .AG 12	1	PI	30:0:70	1.0	12	50 °C
PI.B20.D10 0.AG 12	0.5	PI	30:0:70	2.6	12	50 °C
PI.B30.D10 0.AG 12	0.75	PI	30:0:70	2.6	12	50 °C

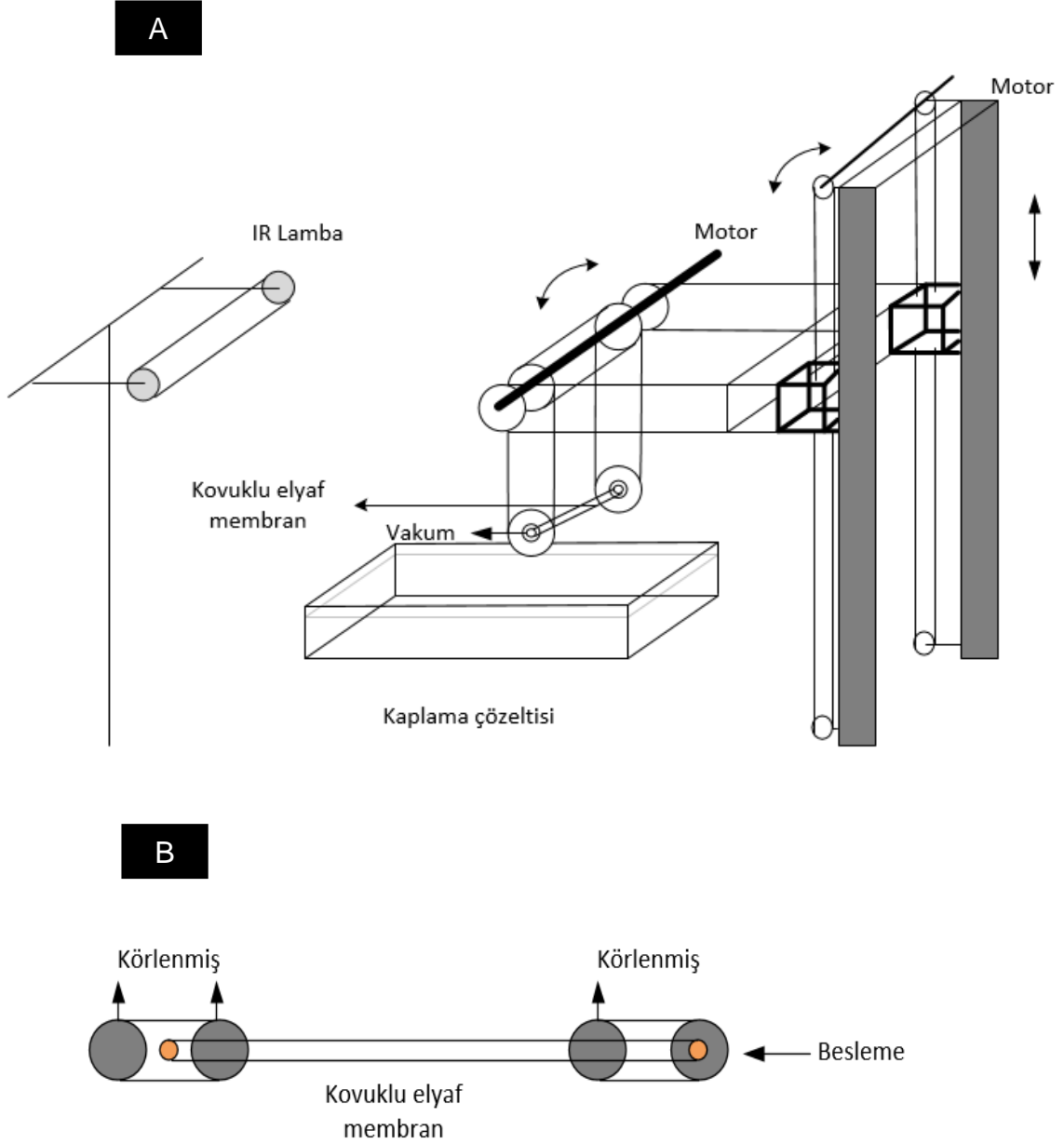
Tablo 8.3. devam

Membran Kodu	Oluk sıvısının akış hızı (g/dk)	Polimer çözeltisinde kullanılan polimer tipi	Polimer çözeltisi kompozisyonu (Polimer:THF:D MF) (m/m)	Polimer çözeltisi akış hızı (g/min)	Hava boşluğu (cm)	Konvektif ısıtma bölgesi sıcaklığı
PI.B40.D10 0.AG 12	1	PI	30:0:70	2.6	12	50 °C
PI.B20.D30 .AG 12	0.5	PI	30:7:63	1.0	12	35 °C
PI.B30.D30 .AG 12	0.75	PI	30:7:63	1.0	12	35 °C
PI.B40.D30 .AG 12	1	PI	30:7:63	1.0	12	35 °C
PI.B20.D10 0.AG 12	0.5	PI	30:7:63	2.6	12	35 °C
PI.B30.D10 0.AG 12	0.75	PI	30:7:63	2.6	12	35 °C
PI.B40.D10 0.AG 12	1	PI	30:7:63	2.6	12	35 °C
PI.B20.D30 .AG 12	0.5	PI	30:7:63	1.0	12	50 °C
PI.B30.D30 .AG 12	0.75	PI	30:7:63	1.0	12	50 °C
PI.B40.D30 .AG 12	1	PI	30:7:63	1.0	12	50 °C
PI.B20.D10 0.AG 12	0.5	PI	30:7:63	2.6	12	50 °C
PI.B30.D10 0.AG 12	0.75	PI	30:7:63	2.6	12	50 °C
PI.B40.D10 0.AG 12	1	PI	30:7:63	2.6	12	50 °C

Üretilen kovuklu elyaf membranlar iki gün boyunca 12 saatte bir yenilenen damıtılmış suda bekletilmiştir. Sonrasında membranlar 20 dakikada bir metanolün yenilenmesi suretiyle bir saat boyunca metanölde bekletilmişlerdir. Bu işlemden sonra membranlar vakum altında 120 °C lik etüvde 1 gece boyunca kurutulmuştur.

8.2.3. Kovuklu elyaf membranların kaplanması ve ZIF-8 eklenmesi

Kovuklu elyaf membranlar hazırlandıktan sonra bir diğer polimer çözeltisi ile kaplama yapılmıştır. Polimer çözeltisi, % 2 oranında PEBAX 1657nin % 70 etanol-%30 su (m/m) karışımında 60 °C de çözülmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan kovuklu elyaf membranların bir bölümünün kaplaması sırasında kaplama çözeltisine %2 (w/w) oranında ZIF-8 eklenmiştir. Membranların kaplanması için kurulan sistem Şekil 8.3a'da gösterilmiştir.



Şekil 8.3. Kovuklu elyaf membranların kaplamasının yapıldığı düzenek (a), kaplama düzeneği için hazırlanan kovuklu elyaf membran modülü (b)

Kaplanmamış kovuklu elyaf membranlardan Şekil 8.3b'de gösterildiği gibi modül oluşturularak kaplanmaya hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan modül motor yardımıyla 360° dönebilen makara sistemine rekor bağlantıları yardımıyla bağlanmıştır. Bu makara sistemi yukarı aşağı lineer bir ray üzerinde hareket edebilen bir diğer motorlu makara sistemine bağlanmıştır. Kaplanmaya hazır modül kaplama çözeltisine daldırılarak 1 dakika boyunca çözeltide tutulmuştur. Daha sonra lineer ray sistemi yardımıyla kaplama çözeltisinden çıkarılan yüzeyi kaplama çözeltisi ile ıslatılmış kovuklu elyaf membran infrared lamba seviyesine kadar çıkarılıp kurutma işlemi sırasında homojen bir kurutma sağlanması için membran modülü kendi eksenini etrafında dönmesi sağlanmıştır. Kızılötesi lamba yardımıyla membran modülü 10 dakika boyunca kurutma işlemine tabi tutularak kaplama sıvısının tamamının buharlaştırılması sağlanmıştır.

8.2.4. ZIF-8 Sentezi

ZIF-8 kristallerinin sentezi için bir başka kaynakta belirtilen prosedür kullanılmıştır (Demir et al., 2014). Çinko nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %98), 2-methylimidazole (H_{mim} , 99%) ve Metanol (CH_3OH , %99.8) 1:7.9:695 molar oranında kullanılmıştır.

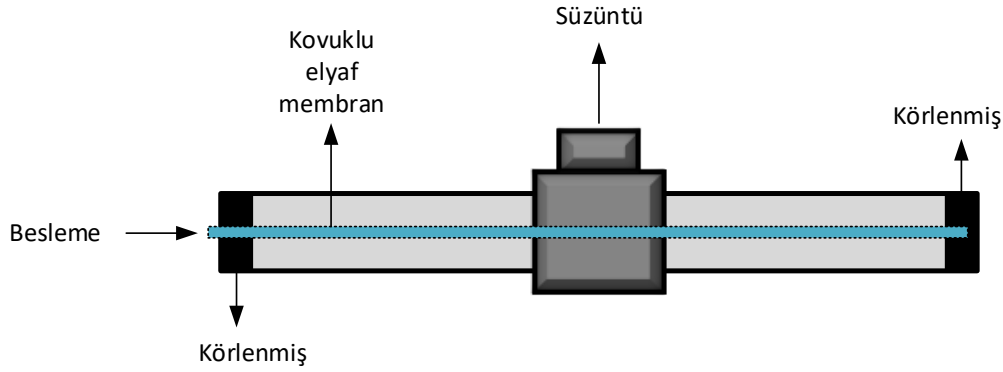
8.2.5. Kovuklu elyaf membranların ve ZIF-8 kristallerinin karakterizasyonu

Kurutulan ZIF-8 parçacıklarının X-ışını kırınım analizleri, Rigaku MiniFlex X ışınları kırınımı ölçümü cihazı ile radyasyon kaynağı olarak Cu-K α kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Micromeritics Tristar II ekipmanı kullanılarak 77 K de elde edilmiştir. Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin kristal boyutu ve yapısını, üretilen kovuklu elyaf membranların ve kaplama yapılan membranların morfolojisini belirlemek; ZIF-8 kristallerinin membran yapısındaki dağılımını gözlemlemek için QUANTA 400F alan emisyonu serisi taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır. Kovuklu elyaf membran numuneleri sıvı azot kullanılarak kriyojenik kırma yöntemiyle, Au-Pd ile kaplanarak hazırlanmıştır.

8.2.6. Gaz geçirgenlik testleri

Tek gaz geçirgenlik testleri sabit hacimli değişken basınçlı geçirgenlik hücresi kullanılarak yapılmıştır. Membranlar geçirgenlik testine tabi tutulmadan önce hem kovuk tarafı hem de süzöntü tarafı 2 saat boyunca vakum altına alınmıştır. Membranların tek gaz geçirgenlik testleri; % 99 un üzerinde saflığa sahip H_2 , CO_2 ve CH_4 gazları kullanılarak, besleme basıncı 2.1 bar-g de sabit tutulup başlangıçta süzöntü tarafı vakumlanmak suretiyle (-0.9 bar geyc), sıcaklık 35 °C de sabit tutularak ölçüm yapılmıştır. H_2 ve CO_2 gazları Oksan şirketinden, CH_4

gazı ise Linde şirketinden temin edilmiştir. Şekil 8.4’de gösterilen kovuklu elyaf membran modülleri, üretilen membranların gaz geçirgenlik testlerinin yapılabilmesi amacıyla hazırlanmıştır. Membran modülünde, testi yapılacak gaz membranın kovuk tarafından gönderilebilmesi için giriş kısmında kovuklu elyaf membranın dışı epoksi reçine ile kaplanarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Membran modülünün diğer tarafında ise membranın kovuk tarafı ve çevresi epoksi reçine ile kaplanmıştır.



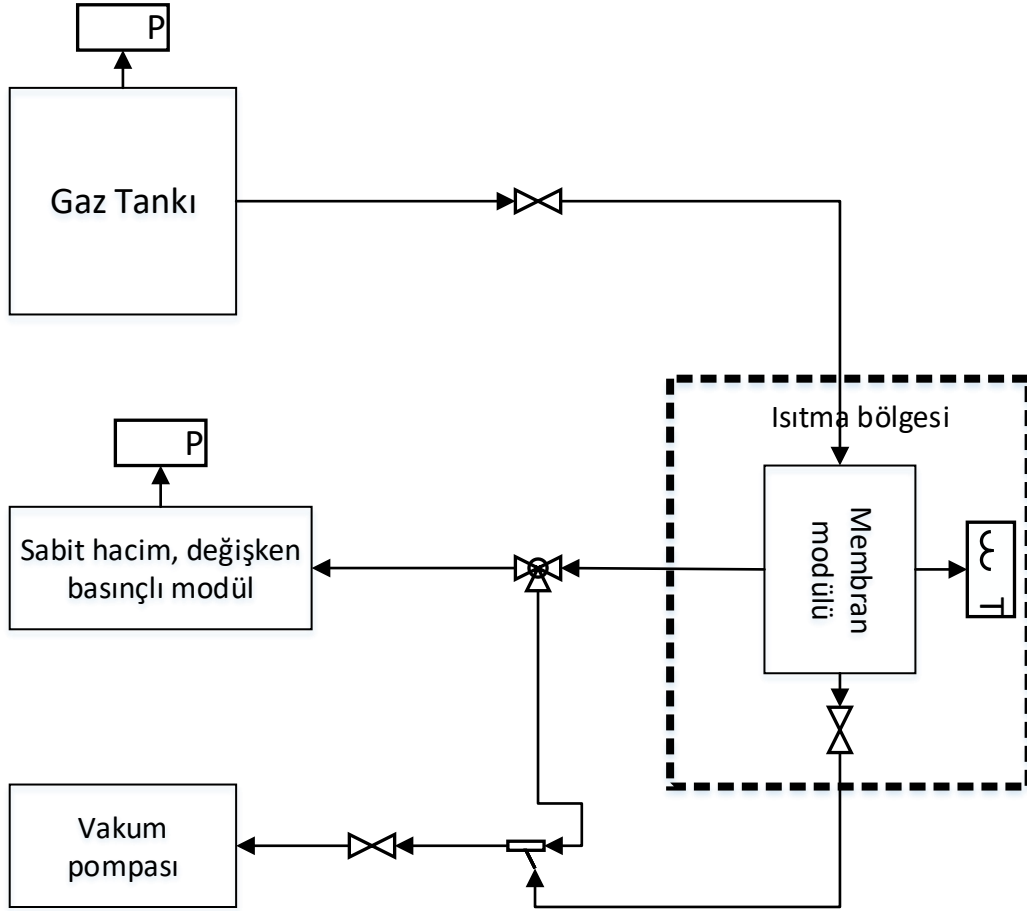
Şekil 8.4. Kovuklu elyaf membran test modülü

Gaz geçirgenlik testlerinin yapıldığı sistemin akış şeması Şekil 8.5’de gösterilmektedir. Membran test modülünün sıcaklığının sabit tutulması için modül ısıtma bölgesine yerleştirilmiştir. Gaz geçirgenlik testleri öncesinde ve sonrasında membranın temizlenmesi açısından membranın besleme ve süzüntü tarafı çeşitli vana kombinasyonları kullanılarak vakuma alınmaktadır.

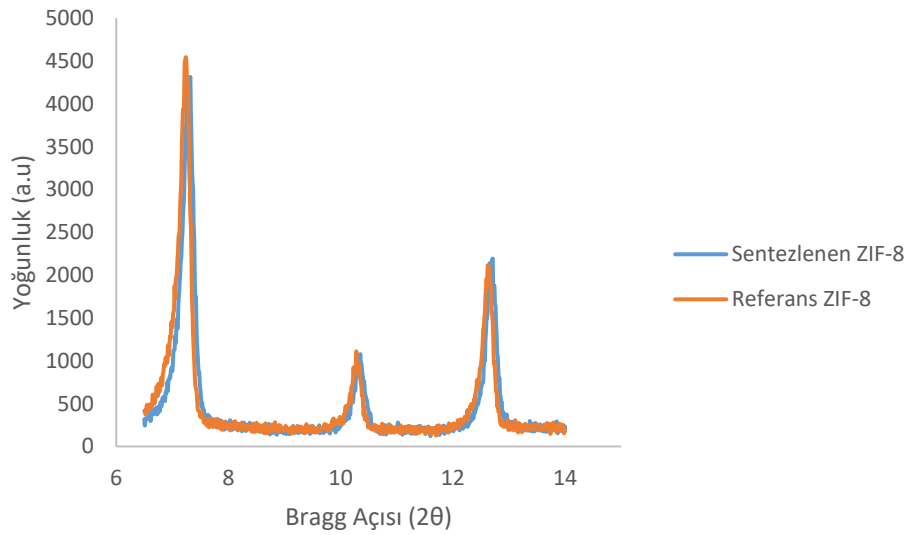
8.3. Sonuçlar ve Tartışma

8.3.1. ZIF-8 kristallerinin Karakterizasyonu

ZIF-8 sentezi için izlenen prosedürün sonunda sentezlenen katı parçacıkların fazlarının belirlenmesi için Rigaku MiniFlex X ışınları kırınımı ölçümü cihazı Cu-K α radyasyon kaynağı ile tarama hızı 2°/dk olarak belirlenerek kullanılmıştır. Sentezlenen katı parçacıkların X ışını deseni ile ZIF-8 kristallerininki kıyaslanmıştır. Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin kristalliliği, ZIF-8 kristallinin Bragg açısının 0° ile 14° arasındaki karakteristik üç piki kullanılarak karar verilmiştir.



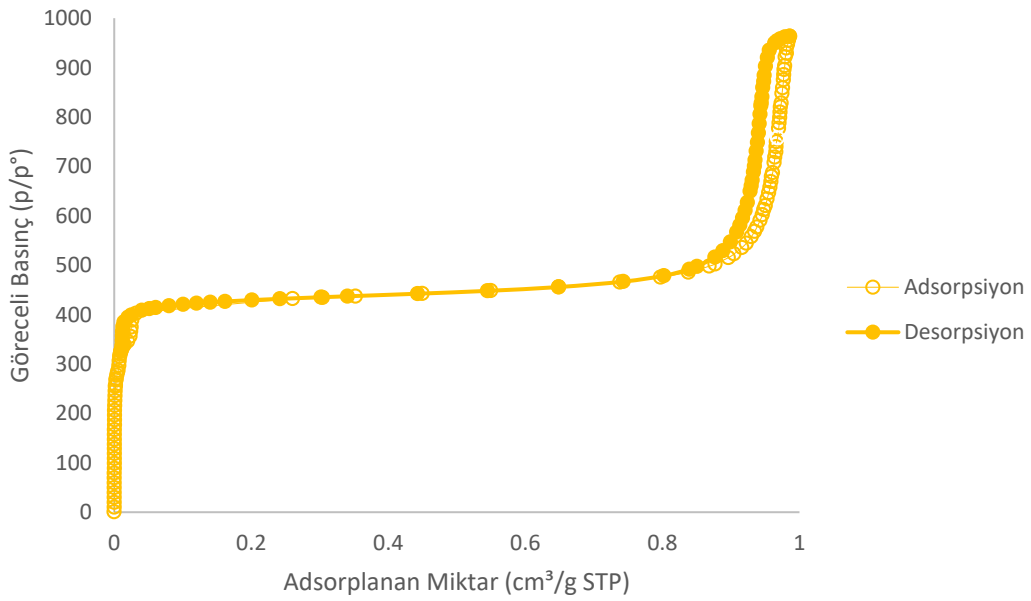
Şekil 8.5. Kovuklu elyaf membran gaz geçirgenlik test sistemi



Şekil 8.6. ZIF-8 kristallerinin X Işını Difraksiyonu deseni

Şekil 8.6’da gösterildiği gibi sentezlenen katı parçacıklar ile referans ZIF-8 kristallerinin X ışını difraksiyonu deseni kıyaslandığında sentezlenen katı parçacıkların yüksek kristaliteye sahip ZIF-8 kristalleri olduğu gözlemlenmektedir.

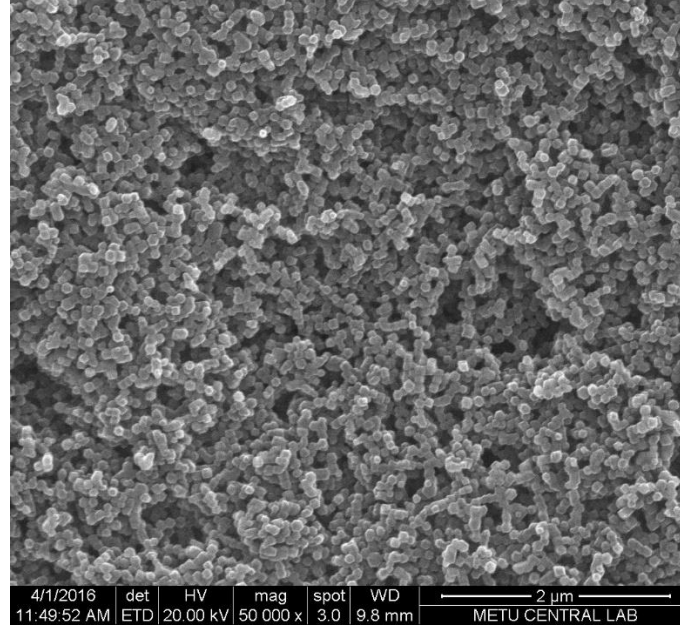
Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Micromeritics Tristar II ekipmanı kullanılarak 77 K de elde edilmiştir. ZIF-8 numunelerinin hazırlanması için kristaller 135 °C de 24 saat vakum altında tutulmuştur. ZIF-8 in mikro yapısal karakteristiği göz önüne alınarak, yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 8.7. ZIF-8 kristallerinin N_2 adsorpsiyon -desorpsiyon izotermi

Şekil 8.7 de sentezlenen ZIF-8 kristallerine ait N_2 adsorpsiyon- desorpsiyon grafiğine göre kullanılan ZIF-8 kristallerinin 1349 m^2/g BET yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin kristal boyutu ve yapısını belirlemek için QUANTA 400F alan emisyonu serisi taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Şekil 8.8 de sentezlenen ZIF-8 kristallerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsüne göre kristallerin ortalama tanecik boyutunun 80 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8.8. ZIF-8 kristallerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

8.3.2. Polimer çözeltisi akış hızının membran gaz ayırımı performansına ve membran morfolojisine etkileri

Polimer çözeltisi akış hızı değiştirilerek kuru faz değişiminin yaşandığı iplik borusu ile koagülasyon banyosu arasındaki hava boşluğunda kalma süresi değiştirilerek kovuklu elyaf membranın yapısında gaz ayırım performansını iyileştirmek amacıyla düşük kalınlıkta seçici tabaka oluşturulması planlanmaktadır. Polimer çözeltisi akış hızının membran gaz ayırımı performansına etkilerini incelemek için üretilen kovuklu elyaf membranlar Şekil 8.4'de gösterilen membran test modülü hazırlanarak, Şekil 8.5'de belirtilen gaz geçirimlilik ölçüm sistemi kullanılarak membran gaz ayırım performansı test edilmiştir. Test edilen kovuklu elyaf membranların gaz ayırım performansı sonuçları Tablo 8.4 te verilmiştir.

Tablo 8.4. Polimer çözeltisi akış hızının membran gaz ayırım performansına etkisi

Membran kodu	Konvektif ısıtma bölgesi (°C)	Polimer çözeltisi (PI:THF: DMF) (m/m)	Gaz geçirimliliği (GPU)			Seçicilik		
			H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
PI.B20.D30.AG8	45	30:7:63	5.80	3.51	0.71	1.8	8.7	4.9
PI.B20.D100.AG8	45	30:7:63	12.9	2.18	2.31	6.3	6.0	0.9

Üretilen kovuklu elyaf membranların saf gaz geçirimlilik testleri besleme basıncı 2 barg de sabit tutularak sabit hacimli değişken basınçlı test modülü kullanılarak 35^o C de yapılmıştır. Gaz ayırım performans testine tabi tutulan kovuklu elyaf membranların gaz geçirimlilik

değerleri göz önünde bulundurulduğunda membranların gaz geçirimsilik değerlerinin H_2 , CO_2 ve CH_4 saf gazları için sırasıyla 5.8 GPU ile 12.9 GPU, 3.51 GPU ile 2.18 GPU, 0.71 GPU ile 2.31 GPU arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Saf gaz geçirimsilikleri dikkate alınarak hesaplanan seçicilik değerleri ise H_2/CO_2 , H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 ikili gazları için sırasıyla 1.8 ile 6.3, 8.7 ile 6.0, 4.9 ile 0.9 arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

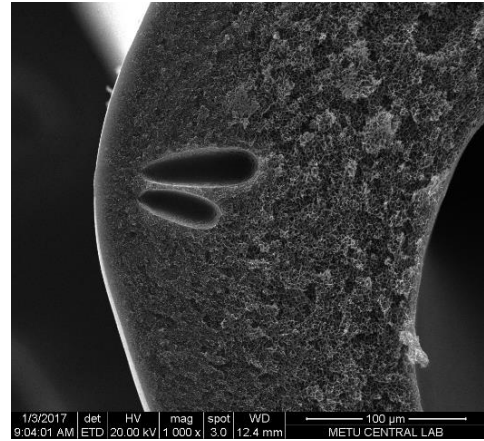
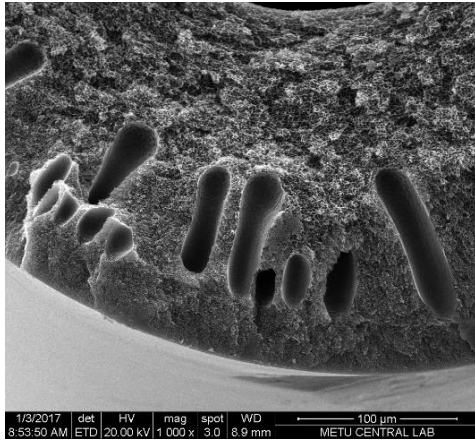
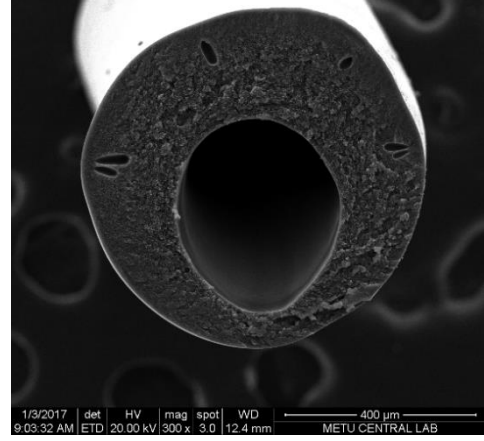
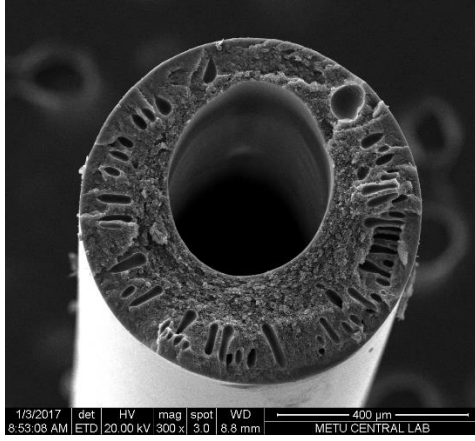
Tablo 8.4 te gösterilen gaz ayırım performansları ve biyogaz ayırımı için hedeflenen yüksek gaz geçirimsiliği ve CO_2/CH_4 seçiciliği dikkate alındığında farklı polimer çözeltisi hızıyla üretilen kovuklu elyaf membranların istenilen gaz ayırım performansını gösteremediği kanaatine varılmıştır. Bu nedenle farklı polimer çözeltisi akış hızları kullanılarak üretilen kovuklu elyaf membranların morfolojisi taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

Polimer çözeltisi akış hızının kovuklu elyaf membranların morfolojisine etkilerinin incelenmesi amacıyla üretilen membranların ortalama kovuk çapı, membran çapı ve seçici tabaka kalınlığı dikkate alınmıştır. Polimer çözeltisi akış hızının membran morfolojisine etkileri ise Şekil 8.9 de gösterilmektedir.

Şekil 8.9'da görüldüğü üzere polimer çözeltisi akış hızının artması kovuk çapı, membran çapı ve seçici tabaka kalınlığında dikkate değer bir etkiye neden olmazken membran kesit alanında oluşan parmaklı yapıların dağılımında azalmaya neden olmuştur.

Şekil 8.10'da görüldüğü üzere polimer çözeltisi akış hızının artması kovuk çapında dikkate değer bir etkiye neden olmazken membran kesit alanında oluşan parmaklı yapıların dağılımında azalmaya neden olmuştur. Ayrıca, polimer çözeltisi akış hızı membran çapında azalmaya neden olurken seçici tabakanın kalınlaşmasına neden olmuştur.

Şekil 8.9 ve Şekil 8.10'da farklı polimer çözeltisi akış hızlarıyla üretilen kovuklu elyaf membranların taramalı elektron mikroskobu görüntülerine göre çözelti eğirme yöntemi ile kovuklu elyaf membran üretiminde kullanılan iki ağızlı iplik borusunun membran et kalınlığındaki değişimler göz önünde bulundurularak simetrik olmadığı gözlemlenmiştir. Bu asimetriden kaynaklanan oluk sıvısı kütle transfer hızının farklı olması, bölgesel polimer konsantrasyonundaki değişim hızının farklı olması gibi nedenlerden dolayı seçici tabaka kalınlığının, boşluklu yapıların şekillerinin ve dağılımının membranın enine kesitinde homojen bir dağılım göstermediği gözlemlenmiştir. Kovuklu elyaf membranların çözelti eğirme yöntemi ile üretimi sırasında Şekil 8.2'de gösterildiği üzere polimer çözeltisi tankı istenilen akışın elde edilmesi amacıyla azot gazı yardımıyla basınçlandırılmaktadır. Bu işlem nedeniyle polimer çözeltisi akış hızının üretim sırasında değiştirilmesinde çeşitli zorluklar meydana gelmiştir. Bu nedenle aynı üretim koşullarında polimer çözeltisi akış hızının kovuklu elyaf membranın gaz ayırım performansına etkisinin incelenebilmesi için üretim koşullarının sabit tutulması amacıyla çözelti eğirme sisteminin koşullandırılmış bir bölümde tutulması gerektiği kanaatine varılmıştır.



a)

Kovuk çapı: 380 µm

Membran çapı: 720 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 2 µm

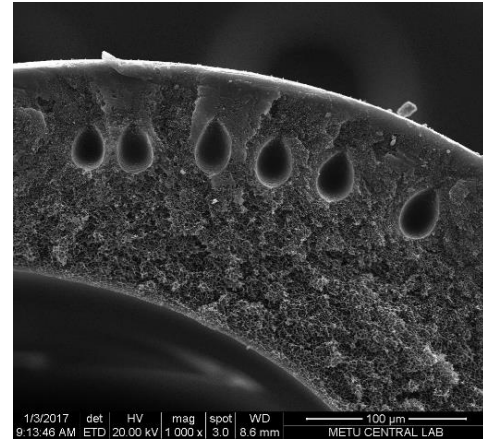
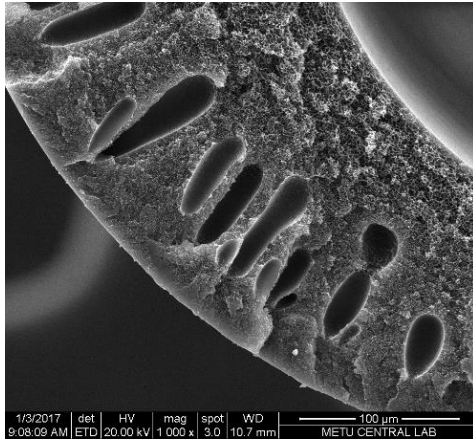
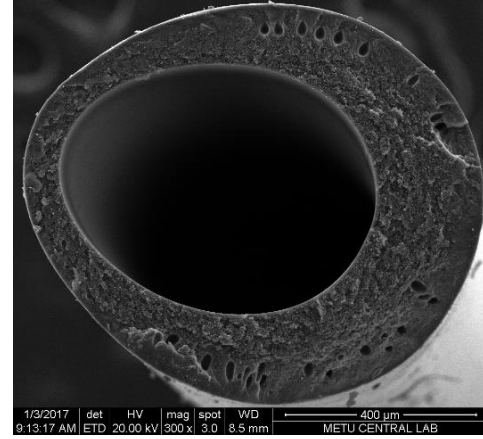
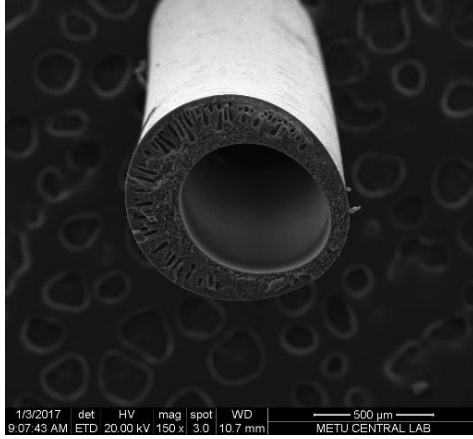
b)

Kovuk çapı: 370 µm

Membran çapı: 710 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 4 µm

Şekil 8.9. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 12 b) PI.B20.D100.AG 12



a)

Kovuk çapı: 600 µm

Membran çapı: 920 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 6 µm

b)

Kovuk çapı: 610 µm

Membran çapı: 750 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 12 µm

Şekil 8.10. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B40.D30.AG 12 b) PI.B40.D100.AG 12

8.3.3. Oluk sıvısı akış hızının membran gaz ayırımı performansına ve membran morfolojisine etkileri

Oluk sıvısı akış hızı değiştirilerek destek tabakadaki taşınım rezistansının değiştirilip membran yüzeyinde kusur oluşumunun incelenmesi ve bu değişimin membran gaz ayırım performansına olan etkilerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Oluk sıvısı akış hızının membran gaz ayırımı performansına etkilerini incelemek için üretilen kovuklu elyaf membranlar Şekil 8.2'de gösterilen membran test modülü hazırlanarak, Şekil 8.5'de belirtilen gaz geçirimlilik ölçüm sistemi kullanılarak membran gaz ayırım performansı test edilmiştir. Test edilen kovuklu elyaf membranların gaz ayırım performansı sonuçları Tablo 8.5'te verilmiştir.

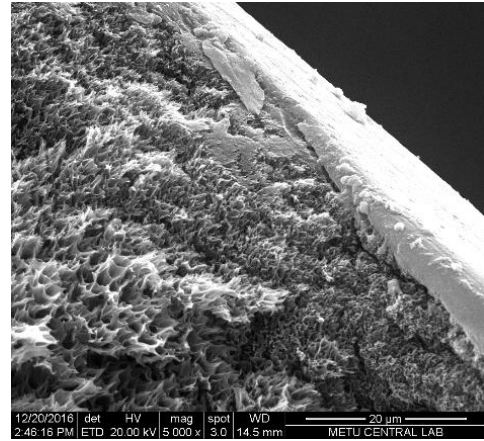
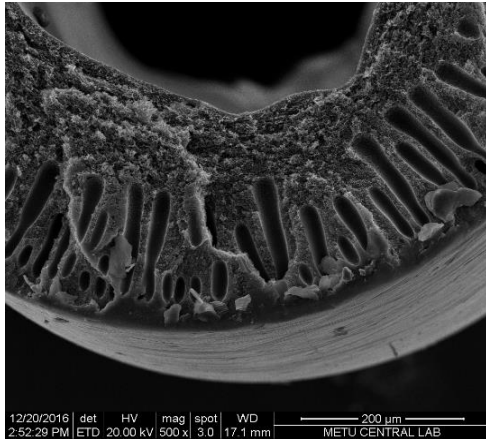
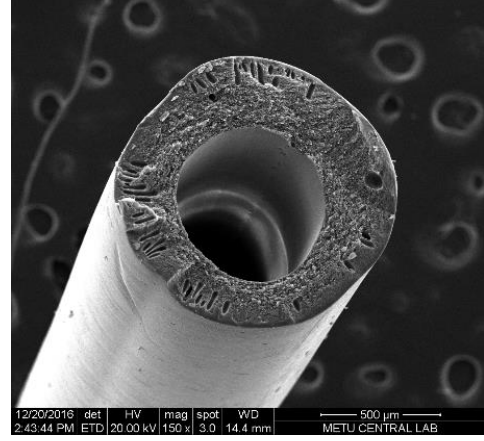
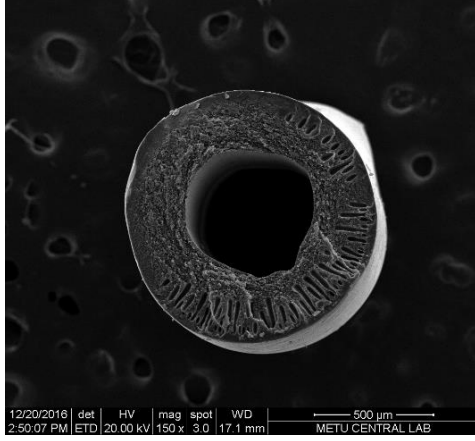
Tablo 8.5. Oluk sıvısı akış hızının membran gaz ayırım performansına etkisi

Membran kodu	Konvektif ısıtma bölgesi (°C)	Polimer çözeltisi kompozisyonu (PI: THF: DMF) (m/m)	Gaz geçirimliliği (GPU)			Seçicilik		
			H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
PI.B20.D30.AG6	15	30:0:70	0.22	0.21	0.20	1.1	1.0	1.2
PI.B30.D30.AG6	15	30:0:70	0.37	0.38	0.39	1.0	1.0	1.0
PI.B20.D30.AG12	15	30:0:70	1.61	0.18	0.13	9.6	13.5	1.4
PI.B30.D30.AG12	15	30:0:70	0.23	0.27	0.25	0.9	1.0	1.1
PI.B40.D30.AG12	15	30:0:70	2.02	0.27	0.26	7.9	8.3	1.0

Üretilen kovuklu elyaf membranların saf gaz geçirimlilik testleri besleme basıncı 2 barg de sabit tutularak sabit hacimli değişken basınçlı test modülü kullanılarak 35° C de yapılmıştır. Gaz ayırım performans testine tabi tutulan kovuklu elyaf membranların gaz geçirimlilik değerleri göz önünde bulundurulduğunda membranların gaz geçirimlilik değerlerinin H₂, CO₂ ve CH₄ saf gazları için sırasıyla 0.22 GPU ile 2.02 GPU, 0.18 GPU ile 0.38 GPU, 0.13 GPU ile 0.39 GPU arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Saf gaz geçirimlilikleri dikkate alınarak hesaplanan seçicilik değerleri ise H₂/CO₂, H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ ikili gazları için sırasıyla 0.9 ile 9.6, 1 ile 13.5, 1 ile 1.4 arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Tablo 8.5 te gösterilen gaz ayırım performansları ve biyogaz ayırımı için hedeflenen yüksek gaz geçirimliliği ve CO₂/CH₄ seçiciliği dikkate alındığında farklı oluk sıvısı akış hızıyla üretilen kovuklu elyaf membranların istenilen gaz ayırım performansını gösteremediği kanaatine varılmıştır. Bu nedenle farklı oluk sıvısı akış hızları kullanılarak üretilen kovuklu elyaf membranların morfolojisi taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

Oluk sıvısı akış hızının kovuklu elyaf membranların morfolojisine etkilerinin incelenmesi amacıyla üretilen membranların ortalama kovuk çapı, membran çapı ve seçici tabaka kalınlığı dikkate alınmıştır. Polimer çözeltisi akış hızının membran morfolojisine etkileri ise Şekil 8.11 ile Şekil 8.23 arasında gösterilmektedir.



a)

Kovuk çapı: 557 µm

Membran çapı: 1067 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 14 µm

b)

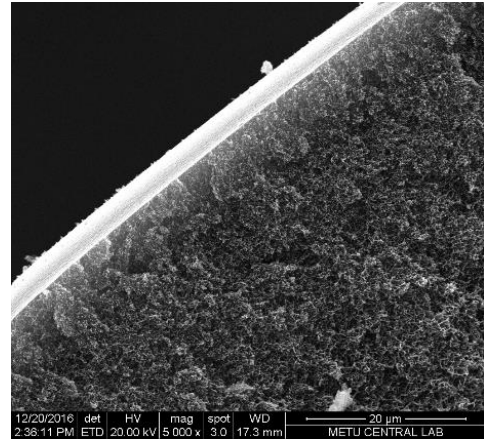
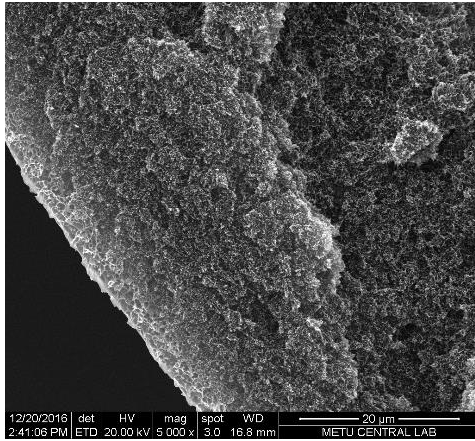
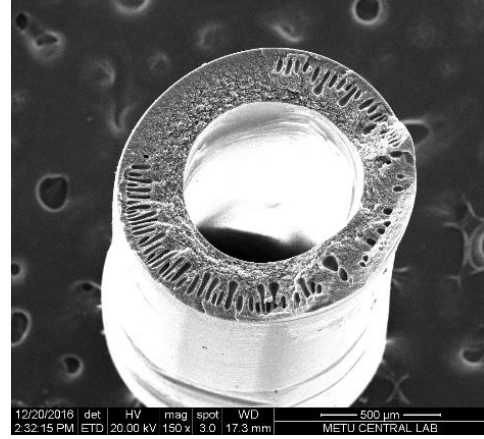
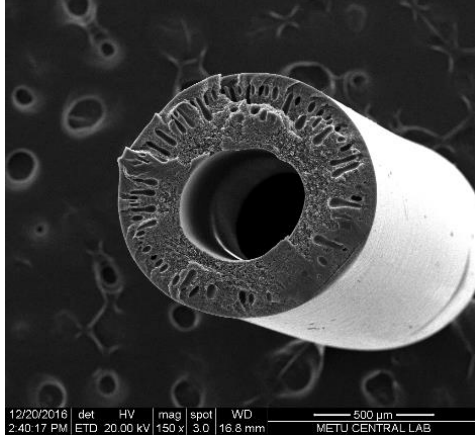
Kovuk çapı: 642 µm

Membran çapı: 1114 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 4 µm

Şekil 8.11. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 6 b) PI.B30.D30.AG 6

Şekil 8.11’de görüldüğü üzere oluk sıvısı akış hızındaki artış kovuk çapı ve membran çapında artışa neden olurken seçici tabaka kalınlığının ise azalmasına neden olmuştur. Ayrıca parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır.



a)

Kovuk çapı: 504 µm

Membran çapı: 1044 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 2 µm

b)

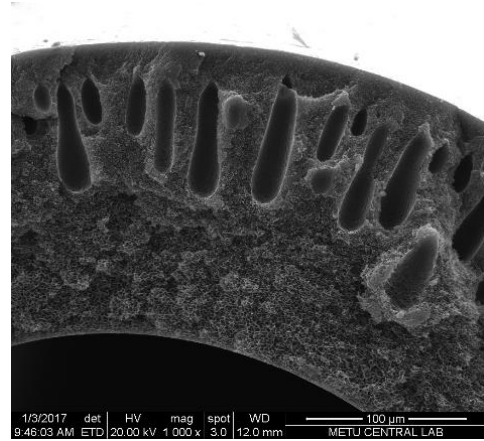
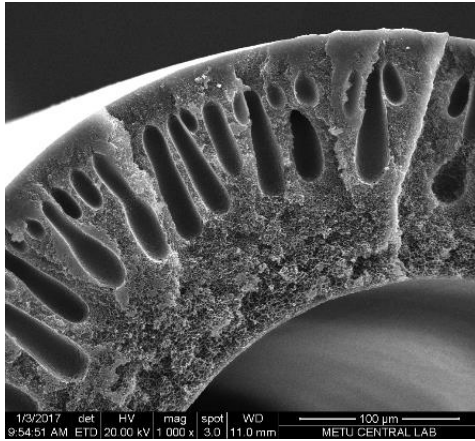
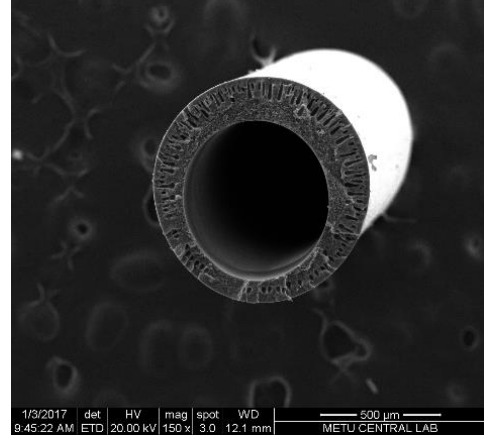
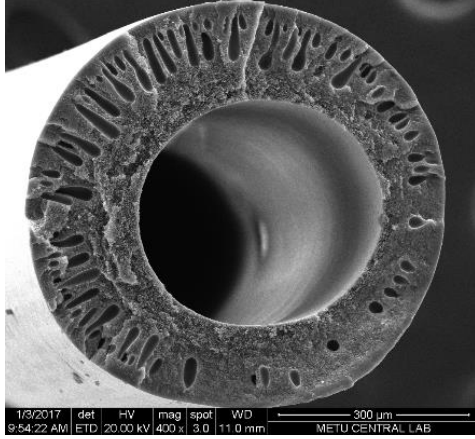
Kovuk çapı: 703 µm

Membran çapı: 1182 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 3 µm

Şekil 8.12. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 12 b) PI.B30.D30.AG 12

Şekil 8.12’de görüldüğü üzere oluk sıvısı akış hızındaki artış kovuk çapı ve membran çapında artışa neden olurken seçici tabaka kalınlığında ise dikkate değer bir değişime neden olmamıştır. Ayrıca parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır.



a)

Kovuk çapı: 377 µm

Membran çapı: 651 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 7 µm

b)

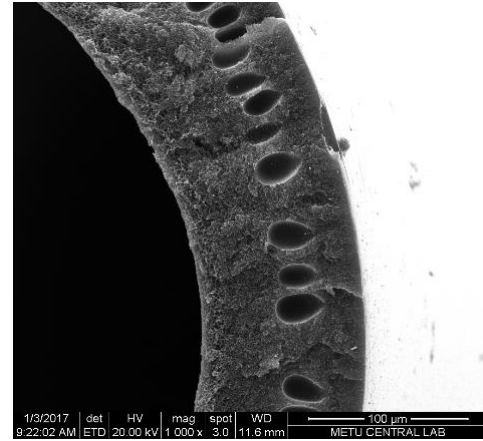
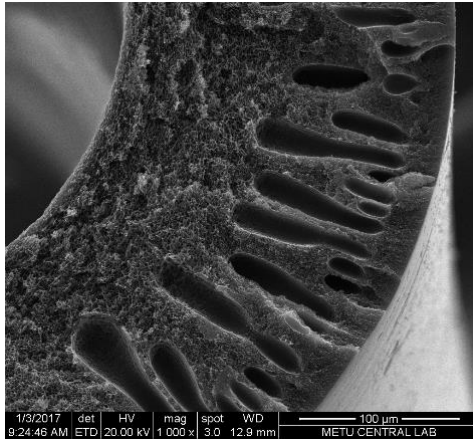
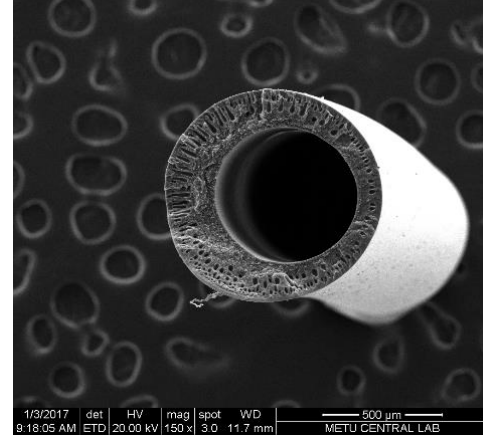
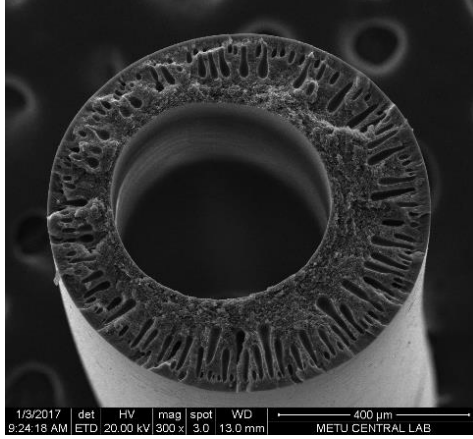
Kovuk çapı: 633 µm

Membran çapı: 776 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 3 µm

Şekil 8.13. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:7:63 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 6 b) PI.B40.D30.AG 6

Şekil 8.13’de görüldüğü üzere oluk sıvısı akış hızındaki artış kovuk çapı ve membran çapında artışa neden olurken seçici tabaka kalınlığında ise azalmaya neden olmuştur. Ayrıca parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır.



a)

Kovuk çapı: 454 µm

Membran çapı: 793 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 4 µm

b)

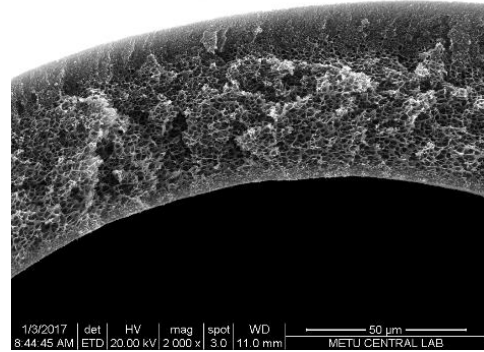
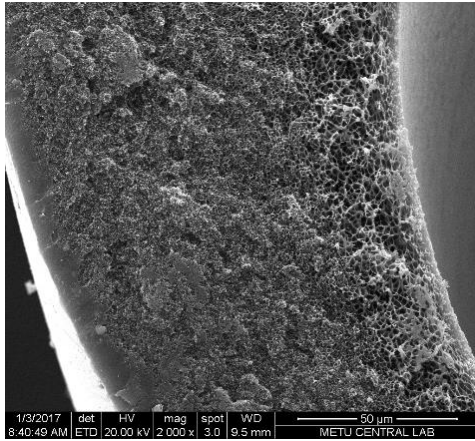
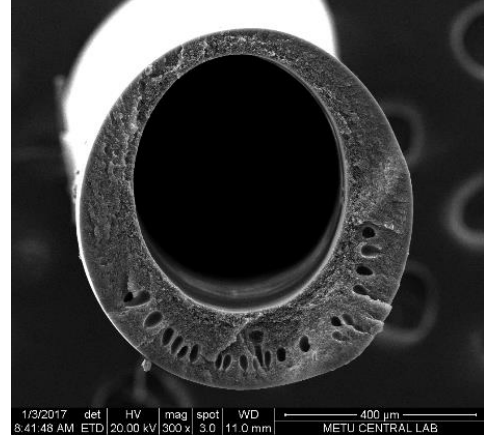
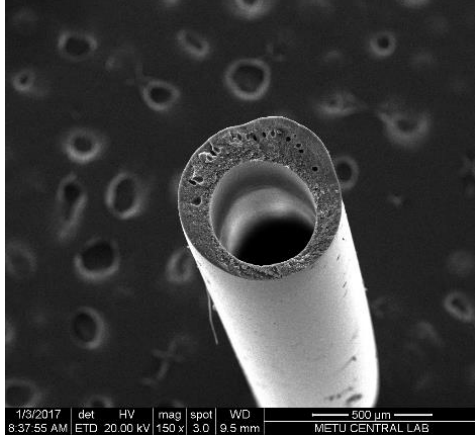
Kovuk çapı: 586 µm

Membran çapı: 901 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 1 µm

Şekil 8.14. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:7:63 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D100.AG 10 b) PI.B40.D100.AG 10

Şekil 8.14'de görüldüğü üzere oluk sıvısı akış hızındaki artış kovuk çapı ve membran çapında artışa neden olurken seçici tabaka kalınlığında ise azalmaya neden olmuştur. Ayrıca parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında azalmaya neden olduğu uzun parmaklı yapıların yerini küresel yapıların aldığı gözlemlenmiştir.



a)

Kovuk çapı: 450 µm

Membran çapı: 678 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 7 µm

b)

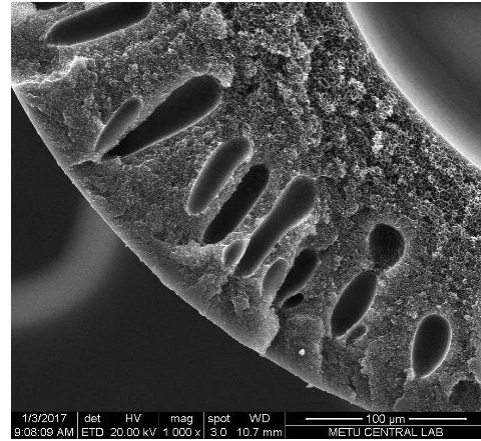
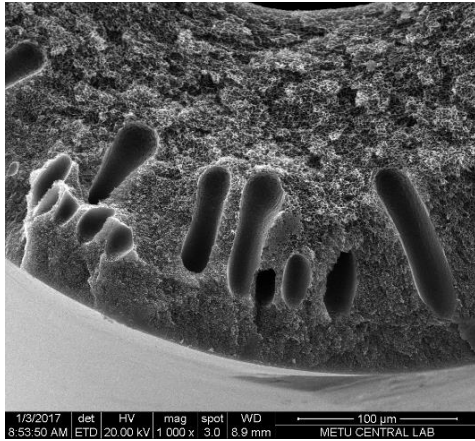
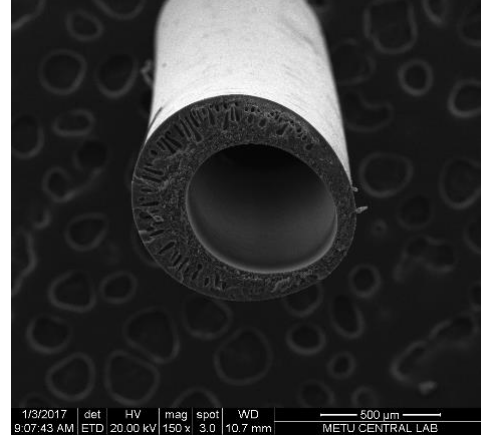
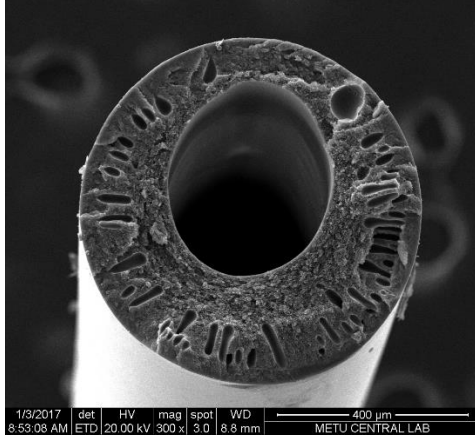
Kovuk çapı: 499 µm

Membran çapı: 728 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 5 µm

Şekil 8.15. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B30.D30.AG 20 b) PI.B40.D30.AG 20

Şekil 8.15’de görüldüğü üzere oluk sıvısı akış hızındaki artış kovuk çapı ve membran çapında artışa neden olurken seçici tabaka kalınlığında ise azalmaya neden olmuştur. Ayrıca parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır.



a)

Kovuk çapı: 376 µm

Membran çapı: 718 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 6 µm

b)

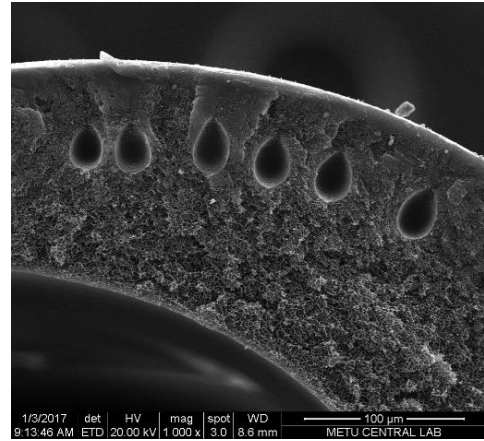
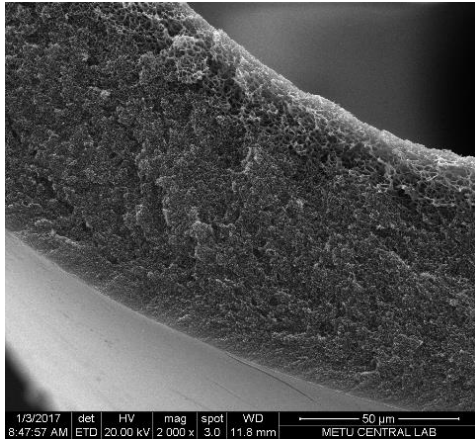
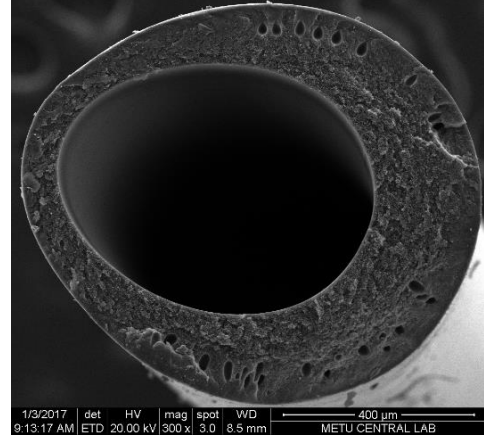
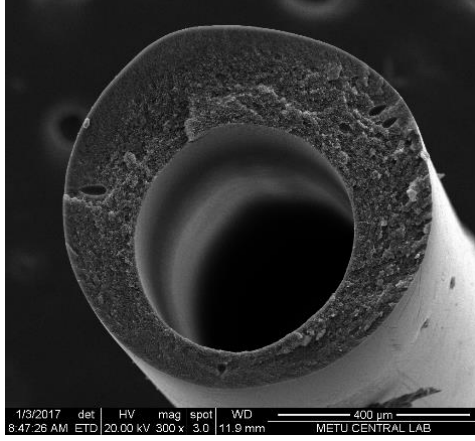
Kovuk çapı: 598 µm

Membran çapı: 917 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 2 µm

Şekil 8.16. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 12 b) PI.B40.D30.AG 12

Şekil 8.16'da görüldüğü üzere oluk sıvısı akış hızındaki artış kovuk çapı ve membran çapında artışa neden olurken seçici tabaka kalınlığında ise azalmaya neden olmuştur. Ayrıca parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır.



a)

Kovuk çapı: 463 µm

Membran çapı: 770 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 6 µm

b)

Kovuk çapı: 610µm

Membran çapı: 750 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 12 µm

Şekil 8.17. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B30.D100.AG 12 b) PI.B40.D100.AG 12

Şekil 8.17’de görüldüğü üzere oluk sıvısı akış hızındaki artış kovuk çapı, membran çapı ve seçici tabaka kalınlığında artışa neden olmuştur. Ayrıca oluk sıvısı akış hızındaki artış ile birlikte küresel yapıların membran kesit alanında dağılımında artışa neden olduğu gözlemlenmektedir.

Şekil 8.12 ve Şekil 8.17 arasında oluk sıvısı akış hızı değiştirilerek üretilen kovuklu elyaf membranların taramalı elektron mikroskobu görüntülerine göre çözelti eğirme yöntemi ile kovuklu elyaf membran üretiminde kullanılan iki ağızlı iplik borusunun membran et kalınlığındaki değişimler göz önünde bulundurularak simetrik olmadığı gözlemlenmiştir. Bu asimetriden kaynaklanan oluk sıvısı kütle transfer hızının farklı olması, bölgesel polimer konsantrasyonundaki değişim hızının farklı olması gibi nedenlerden dolayı seçici tabaka

kalınlığının, boşluklu yapıların şekillerinin ve dağılımının membranın enine kesitinde homojen bir dağılım göstermediği gözlemlenmiştir. Oluk sıvısı akış hızındaki değişimin membran kovuk çapına, membran çapına, seçici tabaka kalınlığına ve parmaklı yapıların membran kesit alanındaki değişime olan etkisi göz önünde bulundurulduğunda oluk sıvısı akış hızının kovuklu elyaf membran üretiminde önemli bir parametre olduğu kanaatine varılmıştır. Üretim koşulları göz önünde bulundurulduğunda, polimer çözeltisi akış hızı ile oluk sıvısı akış hızı birbirlerine bağlı olarak değiştirilebilmektedir. Bu nedenle polimer çözeltisi akış hızı sabit tutularak oluk sıvısı akış hızı değiştirildiği takdirde teorik olarak membran gaz ayırım performansının değişmesi beklenmektedir. Bu nedenle polimer çözeltisi ve oluk sıvısı akış hızı arasında üretim koşulları ve membran gaz ayırım performansı açısından optimum bir oran belirlenebilmesi daha fazla deney yapılması gerektiği düşünülmektedir.

8.3.4. Polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesinin membran gaz ayırımı performansına ve membran morfolojisine etkileri

Polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesi ile koagülasyon değerinin düşürülerek koagülasyon hızının artırılması planlanmaktadır. Bu sayede kuru faz değişimi sırasında bölgesel polimer konsantrasyonu artırılarak faz ayırımı ile birlikte seçici yoğun tabakanın oluşturulması planlanmaktadır. Polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesinin membran gaz ayırımı performansına etkilerini incelemek için üretilen kovuklu elyaf membranlar Şekil 8.4'de gösterilen membran test modülü hazırlanarak, Şekil 8.5'de belirtilen gaz geçirimsizlik ölçüm sistemi kullanılarak membran gaz ayırım performansı test edilmiştir. Test edilen kovuklu elyaf membranların gaz ayırım performansı sonuçları Tablo 8.6'da verilmiştir.

Tablo 8.6. Polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesinin membran gaz ayırım performansına etkisi

Membran kodu	Konvektif ısıtma bölgesi (°C)	Polimer çözeltisi kompozisyonu (PI: THF: DMF) (m/m)	Gaz geçirimsizliği (GPU)			Seçicilik		
			H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
PI.B20.D30.AG 12	15	30:0:70	1.6	0.2	0.2	9.1	10.9	1.2
PI.B20.D30.AG 12	15	30:7:63	21.5	2.8	2.9	7.7	7.4	1.0

Üretilen kovuklu elyaf membranların saf gaz geçirimsizlik testleri besleme basıncı 2 barg de sabit tutularak sabit hacimli değişken basınçlı test modülü kullanılarak 35° C de yapılmıştır. Gaz ayırım performans testine tabi tutulan kovuklu elyaf membranların gaz geçirimsizlik değerleri göz önünde bulundurulduğunda membranların gaz geçirimsizlik değerlerinin H₂, CO₂

ce CH_4 saf gazları için sırasıyla 1.6 GPU ile 21.5 GPU, 0.2 GPU ile 2.8 GPU, 0.2 GPU ile 2.9 GPU arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Saf gaz geçirimsizlikleri dikkate alınarak hesaplanan seçicilik değerleri ise H_2/CO_2 , H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 ikili gazları için sırasıyla 9.1 ile 7.7, 10.9 ile 7.4, 1.2 ile 1.0 arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Tablo 8.6'da gösterilen gaz ayırım performansları ve biyogaz ayırımı için hedeflenen yüksek gaz geçirimsizliği ve CO_2/CH_4 seçiciliği dikkate alındığında polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesiyle üretilen kovuklu elyaf membranların istenilen gaz ayırım performansını gösteremediği kanaatine varılmıştır. Bu nedenle çözünü olmayan sıvının polimer çözeltisine eklenmesiyle üretilen kovuklu elyaf membranların morfolojisi taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

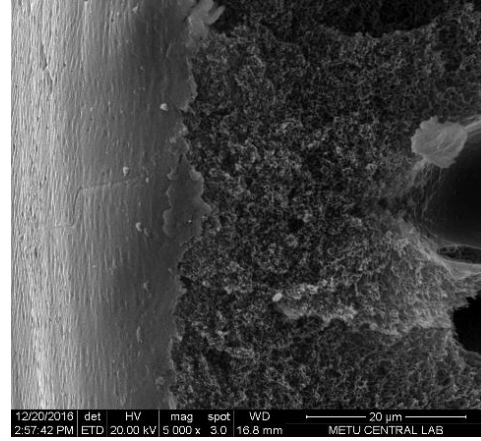
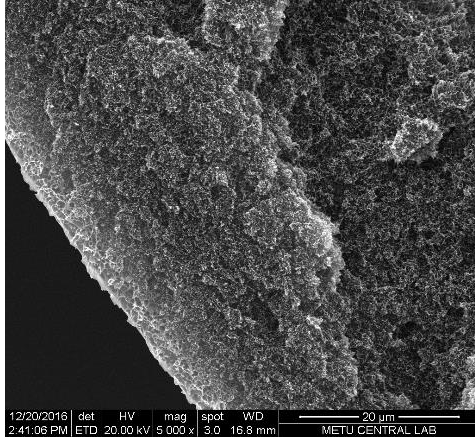
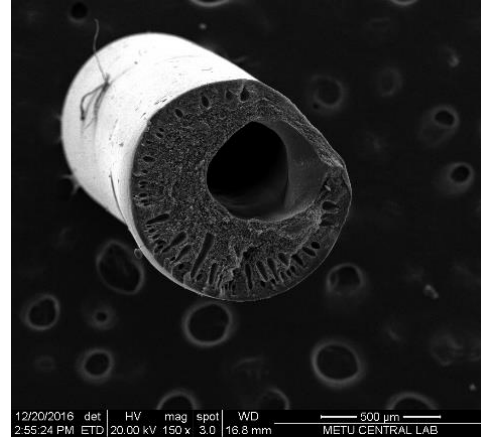
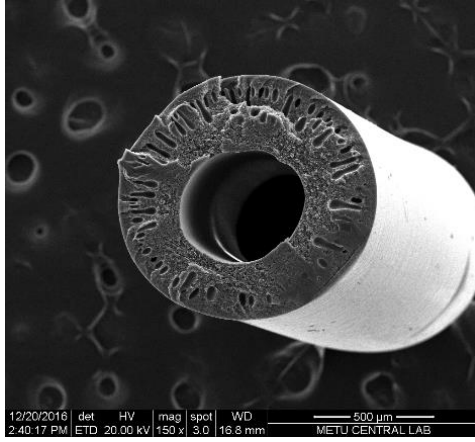
Polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesinin kovuklu elyaf membranların morfolojisine etkilerinin incelenmesi amacıyla üretilen membranların ortalama kovuk çapı, membran çapı ve seçici tabaka kalınlığı dikkate alınmıştır. Polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesinin membran morfolojisine etkileri ise Şekil 8.18 ve Şekil 8.19'da gösterilmektedir.

Şekil 8.18'de görüldüğü üzere polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesi kovuk çapı ve membran çapında düşüşe neden olurken seçici tabaka kalınlığında ise artışa neden olmuştur. Ayrıca bu eklentiden kaynaklı olarak parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır.

Şekil 8.19'da görüldüğü üzere polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesi kovuk çapı, membran çapı ve seçici tabaka kalınlığında düşüşe neden olmuştur. Ayrıca polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesinin parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında azalmasına neden olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 8.18 ve Şekil 8.19'da polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesi ile üretilen kovuklu elyaf membranların taramalı elektron mikroskobu görüntülerine göre çözelti eğirme yöntemi ile kovuklu elyaf membran üretiminde kullanılan iki ağızlı iplik borusunun membran et kalınlığındaki değişimler göz önünde bulundurularak simetrik olmadığı gözlemlenmiştir. Bu asimetriden kaynaklanan oluk sıvısı kütle transfer hızının farklı olması, bölgesel polimer konsantrasyonundaki değişim hızının farklı olması gibi nedenlerden dolayı seçici tabaka kalınlığının, boşluklu yapıların şekillerinin ve dağılımının membranın enine kesitinde homojen bir dağılım göstermediği gözlemlenmiştir. Polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenmesi koagülasyon hızının artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle eklenen çözücü olmayan sıvının tipinin membran kesitinde parmaklı yapıların dağılımını ve şeklini etkilediği bilinmektedir. Bu değişimin de kovuklu elyaf membranın gaz ayırım performansını ve mekanik dayanımını etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle çözücü olmayan sıvı tipleri değiştirilerek membran gaz

ayırım performansı ve mekanik dayanımı için optimum sıvı tipine karar verilebilmesi için daha fazla deney yapılması gerektiği düşünülmektedir.



a)

Kovuk çapı: 504 µm

Membran çapı: 1044 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 2 µm

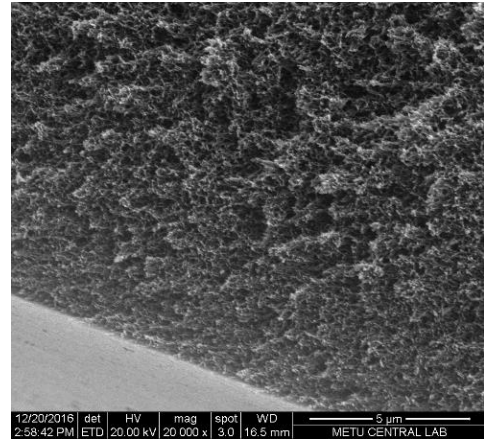
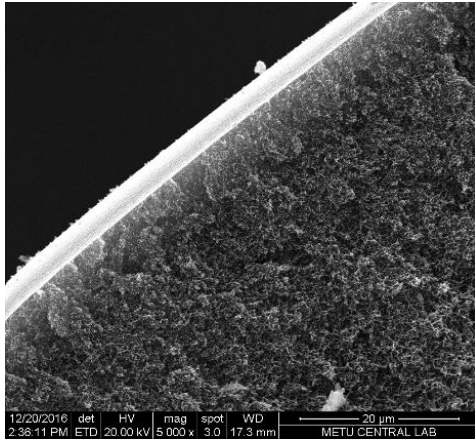
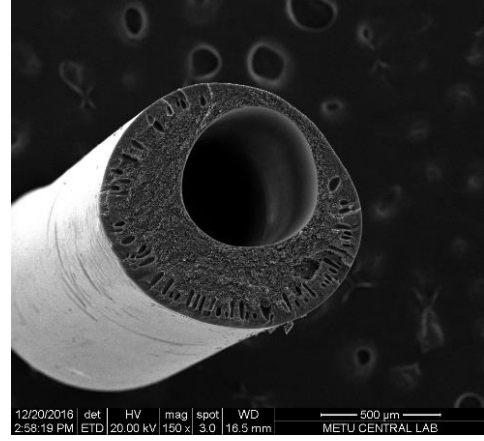
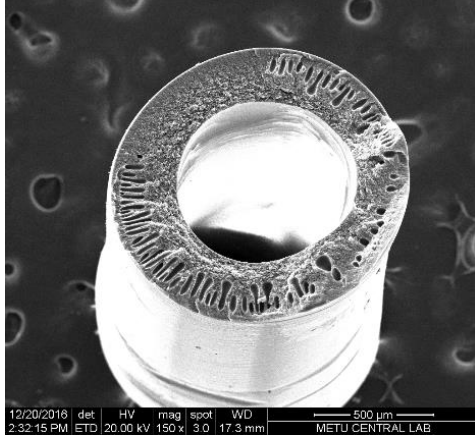
b)

Kovuk çapı: 459 µm

Membran çapı: 917 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 21 µm

Şekil 8.18. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak üretilen PI.B20.D30.AG 12 kodlu kovuklu elyaf membran a) (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 b) (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:7:63



a)

Kovuk çapı: 703 µm

Membran çapı: 1182 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 3 µm

b)

Kovuk çapı: 585 µm

Membran çapı: 1029 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 1 µm

Şekil 8.19. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak üretilen PI.B30.D30.AG 12 kodlu kovuklu elyaf membran a) (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 b) (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:7:63

8.3.4. İplik borusu ile koagülasyon banyosunun arasındaki hava boşluğunun membran gaz ayırımı performansına ve membran morfolojisine etkileri

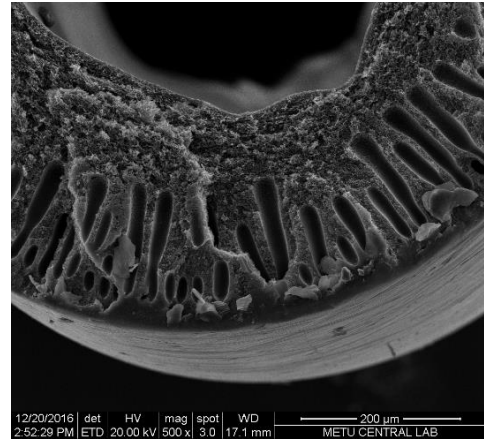
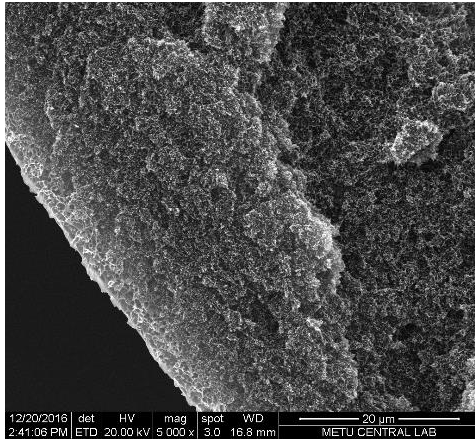
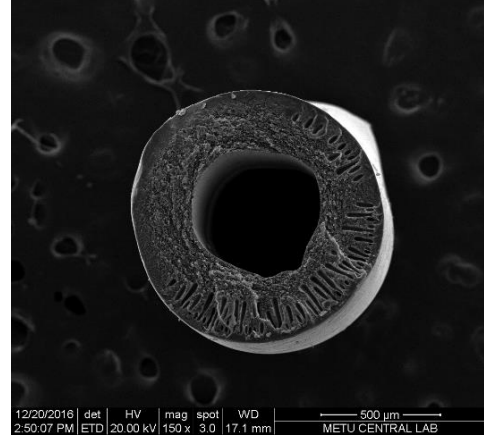
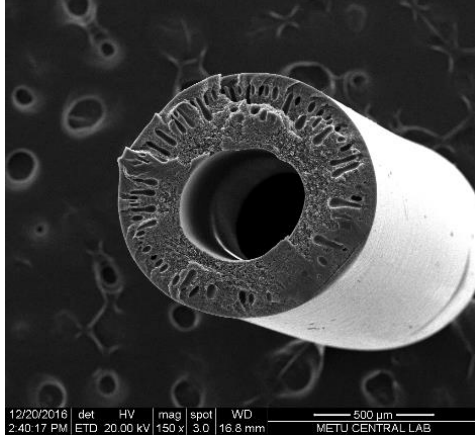
İplik borusu ile koagülasyon banyosunun arasındaki hava boşluğunun mesafesi değiştirilerek membrandaki gözeneklerin oluşması ve esnemesi göz önünde bulundurularak membran gaz ayırım performansına olan etkisinin incelenmesi planlanmaktadır. İplik borusu ile koagülasyon banyosunun arasındaki hava boşluğunun membran gaz ayırımı performansına etkilerini incelemek için üretilen kovuklu elyaf membranlar Şekil 8.4'de gösterilen membran test modülü hazırlanarak, Şekil 8.5'de belirtilen gaz geçirimlilik ölçüm sistemi kullanılarak membran gaz ayırım performansı test edilmiştir. Test edilen kovuklu elyaf membranların gaz ayırım performansı sonuçları Tablo 8.7 de verilmiştir.

Tablo 8.7. İplik borusu ile koagülasyon banyosunun arasındaki hava boşluğunun membran gaz ayırım performansına etkisi

Membran kodu	Konvektif ısıtma bölgesi (°C)	Polimer çözeltisi kompozisyonu (PI: THF: DMF) (m/m)	Gaz geçirimsiliği (GPU)			Seçicilik		
			H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
PI.B20.D30.AG12	15	30:0:70	1.63	0.18	0.15	9.1	10.9	1.2
PI.B20.D30.AG 6	15	30:0:70	0.22	0.21	0.20	1.1	1.0	1.2
PI.B30.D30.AG 12	15	30:0:70	0.23	0.27	0.25	0.9	1.0	1.1
PI.B30.D30.AG 6	15	30:0:70	0.37	0.38	0.39	1.0	1.0	1.0
PI.B30.D30.AG 12	35	30:0:70	7.52	18.96	3.00	0.4	2.7	6.3
PI.B30.D30.AG 20	35	30:0:70	2.33	1.80	2.09	1.4	1.2	0.9

Üretilen kovuklu elyaf membranların saf gaz geçirimsilik testleri besleme basıncı 2 barg de sabit tutularak sabit hacimli değişken basınçlı test modülü kullanılarak 35° C de yapılmıştır. Gaz ayırım performans testine tabi tutulan kovuklu elyaf membranların gaz geçirimsilik değerleri göz önünde bulundurulduğunda membranların gaz geçirimsilik değerlerinin H₂, CO₂ ve CH₄ saf gazları için sırasıyla 0.22 GPU ile 7.52 GPU, 0.18 GPU ile 18.96 GPU, 0.15 GPU ile 3.0 GPU arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Saf gaz geçirimsilikleri dikkate alınarak hesaplanan seçicilik değerleri ise H₂/CO₂, H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ ikili gazları için sırasıyla 0.4 ile 9.1, 1 ile 10.9, 0.9 ile 6.3 arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Tablo 8.7 de gösterilen gaz ayırım performansları ve biyogaz ayırımı için hedeflenen yüksek gaz geçirimsiliği ve CO₂/CH₄ seçiciliği dikkate alındığında iplik borusu ile koagülasyon banyosunun arasındaki hava boşluğunun değiştirilmesiyle üretilen kovuklu elyaf membranların istenilen gaz ayırım performansını gösteremediği kanaatine varılmıştır. Bu nedenle iplik borusu ile koagülasyon banyosunun arasındaki hava boşluğunun değiştirilmesiyle üretilen üretilen kovuklu elyaf membranların morfolojisi taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. İplik borusu ile koagülasyon banyosunun arasındaki hava boşluğunun değiştirilmesinin kovuklu elyaf membranların morfolojisine etkilerinin incelenmesi amacıyla üretilen membranların ortalama kovuk çapı, membran çapı ve seçici tabaka kalınlığı dikkate alınmıştır. İplik borusu ile koagülasyon banyosunun arasındaki hava boşluğunun değiştirilmesinin membran morfolojisine etkileri ise Şekil 8.20 ile Şekil 8.21 arasında gösterilmektedir.



a)

Kovuk çapı: 504 µm

Membran çapı: 1044 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 2 µm

b)

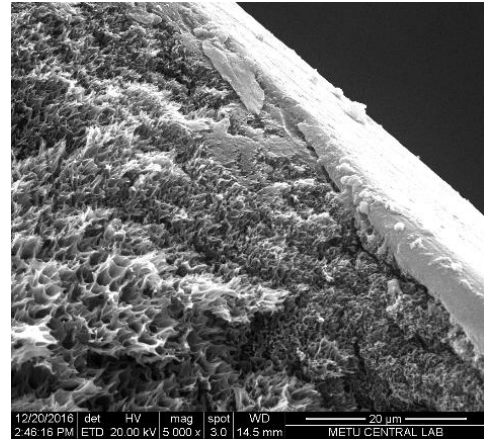
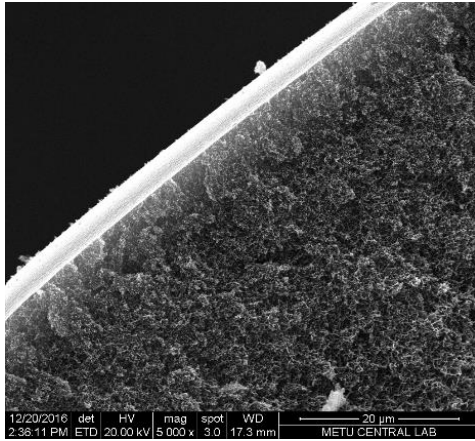
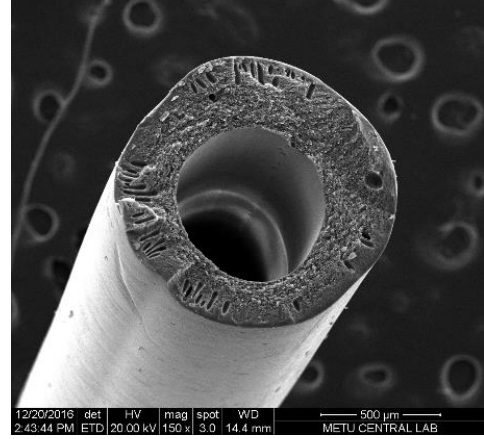
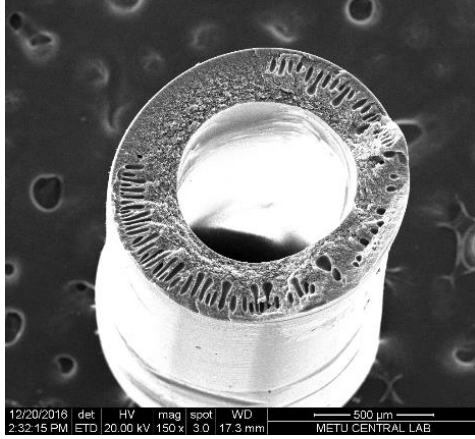
Kovuk çapı: 557 µm

Membran çapı: 1067 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 14 µm

Şekil 8.20. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 12 b) PI.B20.D30.AG 6

Şekil 8.20’de görüldüğü üzere iplik borusu ile koagülasyon banyosu arasındaki hava boşluğundaki azalış kovuk çapı, membran çapı ve seçici tabaka kalınlığında artışa neden olmuştur. Ayrıca bu azalışın parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında azalmasına neden olduğu gözlemlenmiştir.



a)

Kovuk çapı: 703 µm

Membran çapı: 1182 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 3 µm

b)

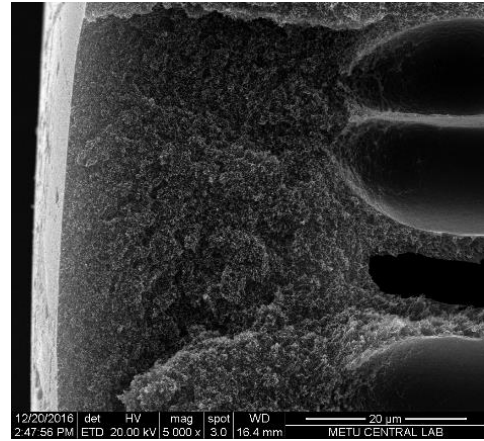
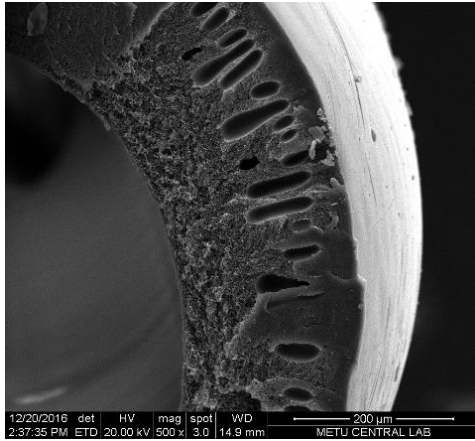
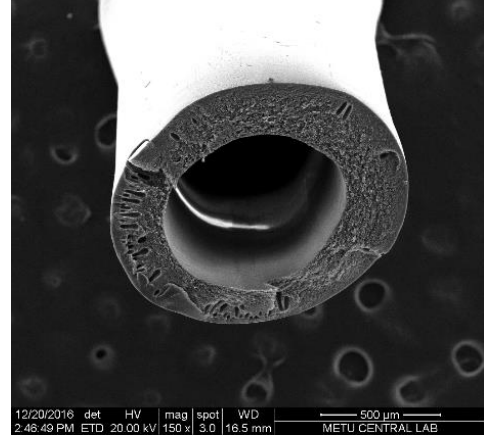
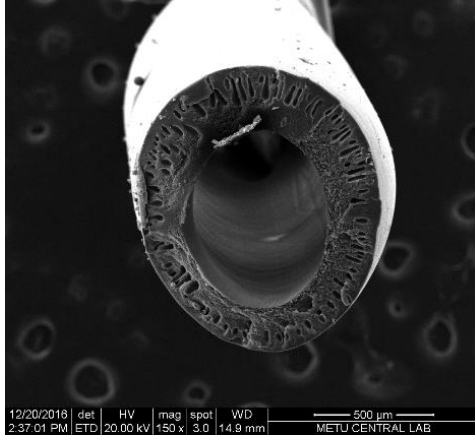
Kovuk çapı: 642 µm

Membran çapı: 1114 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 4 µm

Şekil 8.21. 15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B30.D30.AG 12 b) PI.B30.D30.AG 6

Şekil 8.21’de görüldüğü üzere iplik borusu ile koagülasyon banyosu arasındaki hava boşluğundaki azalış kovuk çapı ve membran çapında düşüğe neden olurken seçici tabaka kalınlığında ise dikkate değer bir değişime neden olmamıştır. Ayrıca bu azalışın parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında azalmasına neden olduğu gözlemlenmiştir.



a)

Kovuk çapı: 685 µm

Membran çapı: 1107 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 19 µm

b)

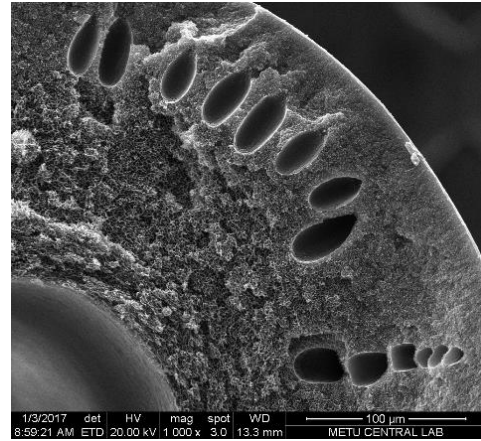
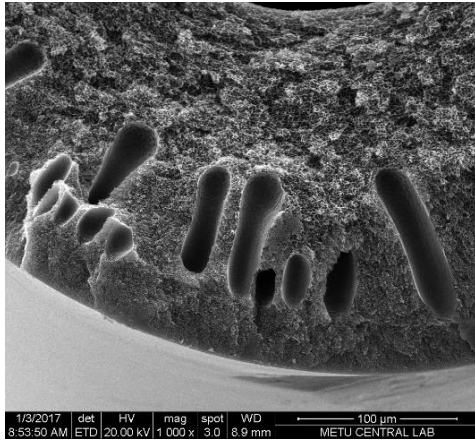
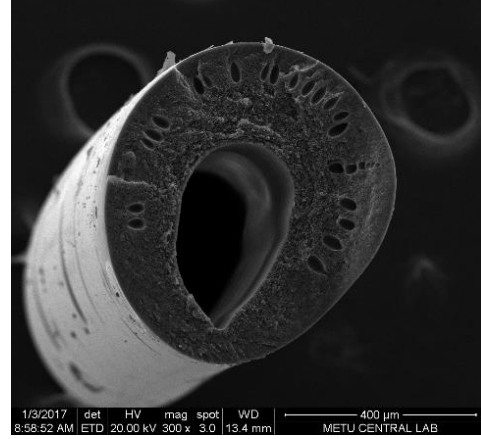
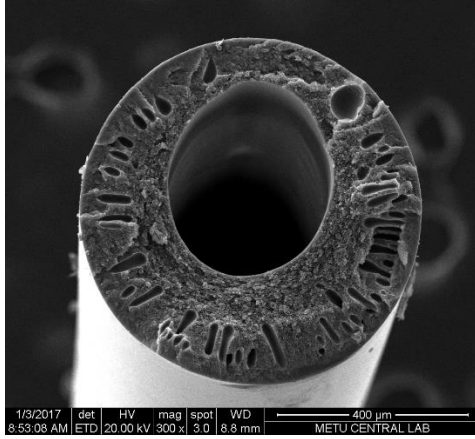
Kovuk çapı: 713 µm

Membran çapı: 1162 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 1 µm

Şekil 8.22.15 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B40.D30.AG 12 b) PI.B40.D30.AG 6

Şekil 8.22’de görüldüğü üzere iplik borusu ile koagülasyon banyosu arasındaki hava boşluğundaki azalış kovuk çapı ve membran çapında artışa neden olurken seçici tabaka kalınlığında ise düşüşe neden olmuştur. Ayrıca bu azalışın parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında azalmasına neden olduğu gözlemlenmiştir.



a)

Kovuk çapı: 376 µm

Membran çapı: 718 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 2 µm

b)

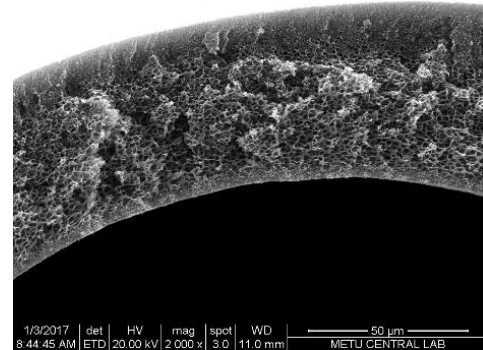
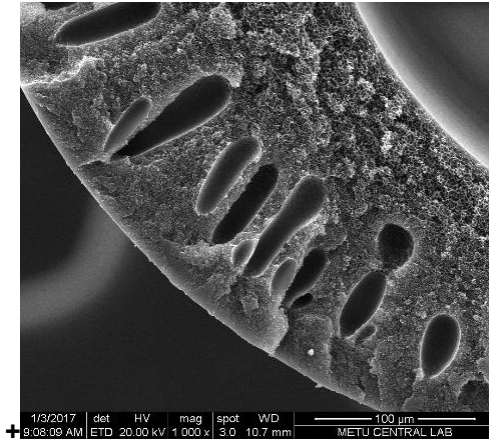
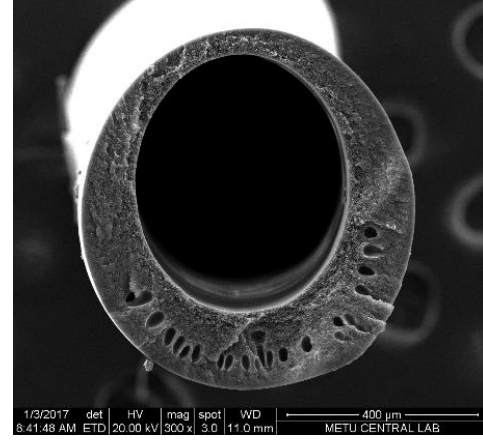
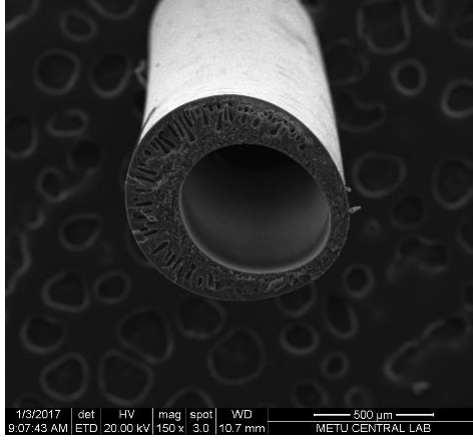
Kovuk çapı: 298 µm

Membran çapı: 608 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 4 µm

Şekil 18.23. 35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B20.D30.AG 12 b) PI.B20.D30.AG 20

Şekil 8.23’de görüldüğü üzere iplik borusu ile koagülasyon banyosu arasındaki hava boşluğundaki artış kovuk çapı ve membran çapında düşüşe neden olurken seçici tabaka kalınlığında ise artışa neden olmuştur. Ayrıca bu artışın parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında azalmasına ve parmaklı yapıların yerini küresel yapıların almasına neden olduğu gözlemlenmiştir.



a)

Kovuk çapı: 598 µm

Membran çapı: 917 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 6 µm

b)

Kovuk çapı: 499 µm

Membran çapı: 728 µm

Seçici tabaka kalınlığı: 5 µm

Şekil 8.24.35 °C konvektif ısıtma bölgesi kullanılarak (PI: THF: DMF) (m/m) oranı 30:0:70 tutularak üretilen kovuklu elyaf membran kodları a) PI.B40.D30.AG 12 b) PI.B40.D30.AG 20

Şekil 8.24'te görüldüğü üzere iplik borusu ile koagülasyon banyosu arasındaki hava boşluğundaki artış kovuk çapı ve membran çapında düşüşe neden olurken seçici tabaka kalınlığında ise dikkate değer bir değişime neden olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca bu artışın parmaklı yapıların membran kesit alanında dağılımında azalmasına ve parmaklı yapıların yerini küresel yapıların almasına neden olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 8.20 ile Şekil 8.24 arasında iplik borusu ile koagülasyon banyosu arasındaki hava boşluğunun değiştirilmesi ile üretilen kovuklu elyaf membranların taramalı elektron mikroskobu görüntülerine göre çözelti eğirme yöntemi ile kovuklu elyaf membran üretiminde kullanılan iki ağızlı iplik borusunun membran et kalınlığındaki değişimler göz önünde bulundurularak simetrik olmadığı gözlemlenmiştir. Bu asimetriden kaynaklanan oluk sıvısı kütle transfer hızının farklı olması, bölgesel polimer konsantrasyonundaki değişim hızının farklı olması gibi nedenlerden dolayı seçici tabaka kalınlığının, boşluklu yapıların şekillerinin ve dağılımının

membranın enine kesitinde homojen bir dağılım göstermediği gözlemlenmiştir. İplik borusu ile koagülasyon banyosu arasındaki hava boşluğunun mesafesi üretim koşullarından etkilendiği gözlemlenmiştir. Örneğin, ısıtma bölgesi sıcaklığı artırıldığı takdirde diğer üretim koşulları aynı tutulurken hava boşluğunun arttırılmadığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle farklı üretim koşullarında hava boşluğunun membran morfolojisine etkileri incelemek için daha fazla deney yapılması gerektiği düşünülmektedir.

8.3.6. PEBAX 1657 polimer çözeltisi ile yapılan kaplamanın membran gaz ayırımı performansına ve membran morfolojisine etkileri

Polimer çözeltisi akış hızı, oluk sıvısı akış hızı, iplik banyosu ile koagülasyon banyosu arasındaki hava boşluğu mesafesi değiştirilerek ve polimer çözeltisine çözücü olmayan sıvı eklenerek üretilen kovulu elyaf membranlardan beklenen gaz ayırım performansı alınamadığı için membranların üretimi sırasında ortaya çıkan kusurların membran gaz ayırım performansında düşüşe neden olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle üretilen membranların camsı özellik gösteren polar gruplara sahip PEBAX 1657 polimeri kullanılarak hazırlanan çözelti ile kaplanarak membran kusurlarının giderilmesi amaçlanmıştır. PEBAX 1657 polimer çözeltisi ile Şekil 8.3'de gösterilen membran kaplama sistemi kullanılarak yapılan kaplamanın membran gaz ayırımı performansına etkilerini incelemek için üretilen kovuklu elyaf membranlar Şekil 8.4'de gösterilen membran test modülü hazırlanarak, Şekil 8.5'de belirtilen gaz geçirimsizlik ölçüm sistemi kullanılarak membran gaz ayırım performansı test edilmiştir. Test edilen kovuklu elyaf membranların gaz ayırım performansı sonuçları Tablo 8.8 de verilmiştir.

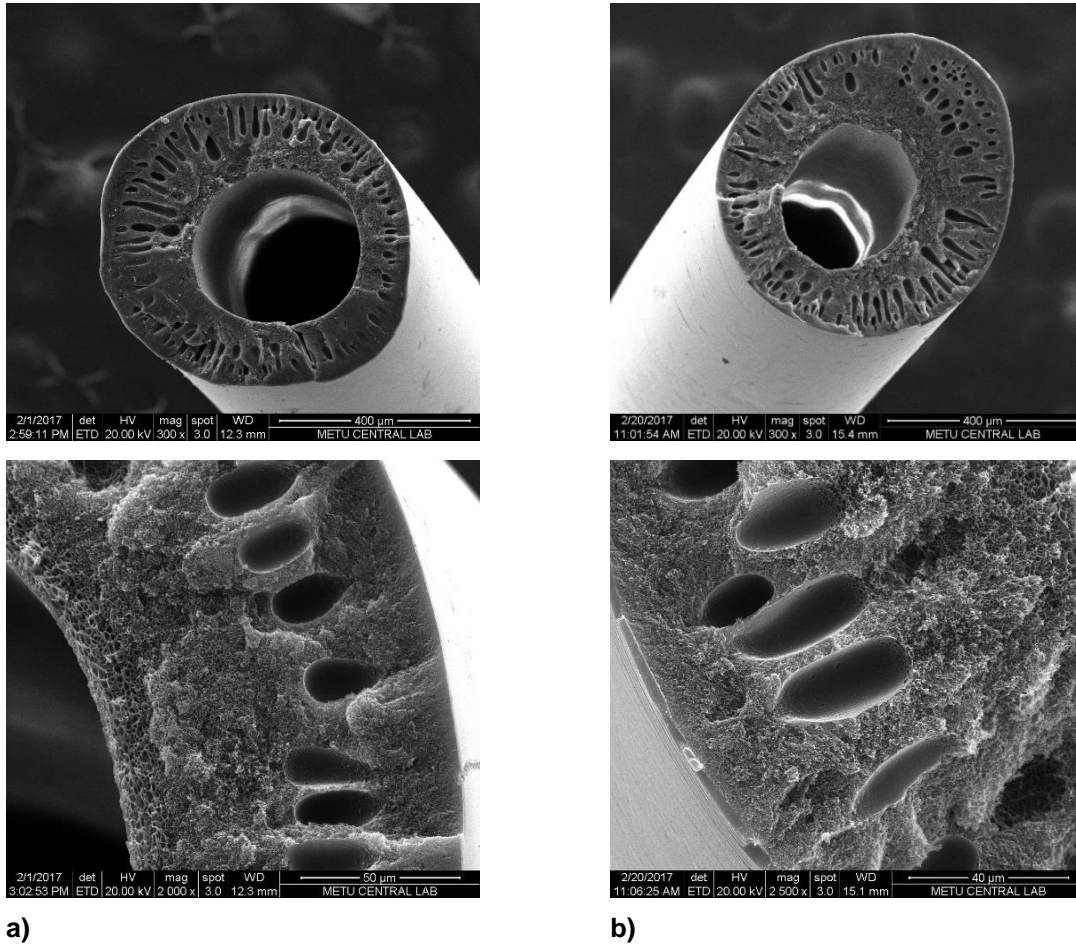
Tablo 8.8. PEBAX 1657 polimer çözeltisi ile yapılan kaplamanın membran gaz ayırım performansına etkisi

Membran kodu	Konvektif ısıtma bölgesi (°C)	Polimer çözeltisi (PI: THF: DMF) (m/m)	Gaz geçirimsizliği (GPU)			Seçicilik		
			H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
PI.B20.D100.AG8	45	30:7:63	1113.1	1148.6	1092.9	1.0	1.1	1.1
Kaplanmış PI.B20.D100.AG8	45	30:7:63	1669.5	556.0	66.68	3.2	26.8	8.4

Üretilen kovuklu elyaf membranların saf gaz geçirimsizlik testleri besleme basıncı 2 barg de sabit tutularak sabit hacimli değişken basınçlı test modülü kullanılarak 35° C de yapılmıştır. Gaz ayırım performans testine tabi tutulan kovuklu elyaf membranların gaz geçirimsizlik değerleri göz önünde bulundurulduğunda membranların gaz geçirimsizlik değerlerinin H₂, CO₂

ce CH₄ saf gazları için sırasıyla 1113.11 GPU ile 1669.52 GPU, 1148.61 GPU ile 556.05 GPU, 1092.98 GPU ile 66.68 GPU arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Saf gaz geçirimsizlikleri dikkate alınarak hesaplanan seçicilik değerleri ise H₂/CO₂, H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ ikili gazları için sırasıyla 1.0 ile 3.2, 1.1 ile 26.8, 1.1 ile 8.4 arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Tablo 8.8 de gösterilen gaz ayırım performansları ve biyogaz ayırımı için hedeflenen yüksek gaz geçirimsizliği ve CO₂/CH₄ seçiciliği dikkate alındığında PEBAX 1657 polimer çözeltisi ile kaplanan kovuklu elyaf membranlarda yapılan kaplamanın gaz ayırım performansını beklendiği üzere iyileştirdiği fakat yine de istenilen gaz ayırım performansının elde edilemediği kanaatine varılmıştır. Bu nedenle PEBAX 1657 polimer çözeltisi ile kaplanan kovuklu elyaf membranların morfolojisi Şekil 8.25 de gösterildiği gibi taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

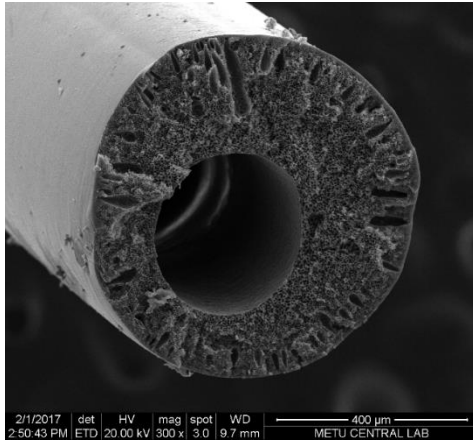


Şekil 8.25. a) Kaplama yapılmayan kovuklu elyaf membran b) PEBAX 1657 çözeltisi ile kaplanan aynı özellikteki kovuklu elyaf membran

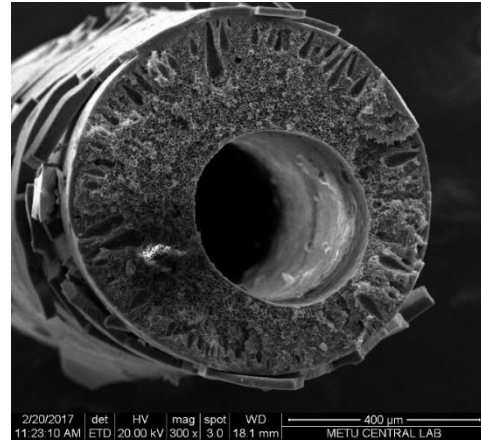
Kovuklu elyaf membranlar üretim sırasında oluşan hasarların giderilmesi ve yapısındaki polar bağlar nedeniyle gaz ayırım performansının artırılması amacıyla PEBAX 1657 polimer çözeltisi ile kaplanmıştır. Yapılan kaplama tabakası Şekil 8.25 de açıkça görülebilmektedir.

8.3.7. Polimer çözeltisine ZIF-8 eklenmesinin membran gaz ayırımı performansına ve membran morfolojisine etkileri

Polimer çözeltisi akış hızı, oluk sıvısı akış hızı, polimer çözeltisindeki çözücü olmayan sıvı miktarı, iplik borusu ile koagülasyon banyosunun arasındaki hava boşluğunun değiştirilmesiyle üretilen kovuklu elyaf membranlarda istenilen biyogaz ayırım performansı elde edilemediği için yüksek maliyetlerle üretilen ZIF-8 in kütlece daha fazla olan polimer çözeltisine eklenmesi yerine % 2 (m/m) oranında PEBAX 1657 kaplama çözeltisine eklenmesi tercih edilmiştir. Kaplama çözeltisine ZIF-8 eklenerek kovuklu elyaf membranların seçiciliğinin artırılması planlanmaktadır. Şekil 8.3'te gösterilen kaplama sistemi kullanılarak yapılan kaplama sonrası kovuklu elyaf membran yüzeyinde gözle görülebilen çatlaklar meydana gelmiştir. Yapılan kaplamanın kovuklu elyaf membran yüzeyindeki dağılımını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile membran morfolojisi incelenmiştir.



a)



b)

Şekil 8.26. a) Kaplama yapılmayan kovuklu elyaf membran b) ZIF-8/PEBAX 1657 çözeltisi ile kaplanan aynı özellikteki kovuklu elyaf membran

Şekil 8.26 de görüldüğü üzere kovuklu elyaf membran yüzeyindeki iki ayrı kaplama katmanı mevcuttur. İlk kaplama tabakası PEBAX 1657 polimer çözeltisine ait olup yüzeyde homojen dağılım göstermeyen ikinci kaplama katmanı ZIF-8 (% 2 m/m) / PEBAX 1657 çözeltisine aittir. İstenilen homojen dağılımlı kaplama yapısı elde edilemediği için membran gaz ayırımı performans testleri uygulanamamıştır. Bu nedenle istenilen özellikte kaplama yapılabilmesi için kaplama çözeltisinin hazırlanma koşulları, yüzey uyuşurluk madde eklentisi; kaplama

metodunda kovuklu elyaf membranın kaplama çözeltisinde tutulduğu süre, kızılötesi ışık altında kurutulduğu sürede iyileştirmeler yapılması gerekmektedir.

8.4. Varılan Sonuçlar

Projenin bu bölümünde biyogaz ayırımında kullanılmak üzere çözelti eğirme yöntemi ile kovuklu elyaf membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Kovuklu elyaf membran üretim parametrelerinden olan koagülasyon sıvısı tipi, koagülasyon sıvısı sıcaklığı, oluk sıvısı kompozisyonu sabit tutulmuştur. Diğer üretim parametrelerinden olan polimer çözeltisi akış hızının, oluk sıvısı akış hızının, polimer çözeltisi kompozisyonunun, iplik borusu ile koagülasyon banyosu arasındaki hava boşluğunun membran gaz ayırım performansına ve membran morfolojisine etkileri incelenmiştir. Bu değişkenler doğrultusunda üretilen kovuklu elyaf membranların saf gaz geçirimlilik sonuçlarına göre üretilen membranlardan istenilen biyogaz ayırımı elde edilememiştir. Bu nedenle kovuklu elyaf membralarda üretim sırasında oluşan kusurların giderilmesi için % 2 lik (m/m) PEBAX 1657 çözeltisi ile kaplanmıştır. Yapılan kaplama sonucunda kovuklu elyaf membranda oluşan kusurların giderilerek CO₂/CH₄ seçiciliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile morfolojisi incelenen kaplanmış kovuklu elyaf membran görüntüsü saf gaz geçirimlilik testinde elde edilen bu sonucu doğrular niteliktedir. Fakat yine de istenilen yüksek biyogaz ayırımı elde edilememiştir. Bu nedenle % 2 lik (m/m) PEBAX 1657 kaplama çözeltisine % 2 oranında (m/m) ZIF-8 eklenmesine karar verilmiştir. Üretilen ZIF-8 parçacıkların X ışını difraksiyonu desenine göre üretilen parçacıkların yüksek kristaliteye sahip ZIF-8 kristalleri olduğuna karar verilmiştir. Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin taramalı elektron mikroskobu görüntülerine göre ZIF-8 kristallerinin ortalama tanecik boyutunun 80 nm olduğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine göre kristallerin yüzey alanı BET denklemi kullanarak 1349 m²/g olarak hesaplanmıştır. ZIF-8 eklenen kaplama çözeltisi ile yapılan kaplama kovuklu elyaf membran yüzeyinde kurutma işlemi sonrası gözle görülür bir şekilde homojen dağılım göstermediği tespit edildiğinden saf gaz geçirimlilik testi uygulanamamıştır.

9. İNCE FİLM SİMETRİK PI VE PI/ZIF-8 MEMBRANLAR İLE GAZ SORPSİYONU

9.1. Giriş

Bu bölüm membranların gaz soğurma kapasiteleri ile ilgili yaptığımız araştırmaları içermektedir. Soğurma kapasitesi ölçümlerinde çözücü uçurma yöntemiyle elde edilen simetrik gözeneksiz PI membranlar kullanılmıştır. Soğurma kapasiteleri basınç düşüşü yöntemiyle çalışan test düzeneği kullanılarak saptanmıştır. Kullanılan membranların üretim yöntemi ve test düzeneğinin çalışma presibiyle ilgili bilgiler deneysel çalışmalar bölümünde ayrıntılarıyla anlatılmıştır.

Saf simetrik gözeneksiz PI membranın saf CO₂, saf CH₄, %27 CH₄- %73 CO₂, %49 CH₄- %51 CO₂, ve %71 CH₄- %29 CO₂ karışımlarında gaz soğurma test sonuçları tartışılmıştır. Bu bölümde saf PI membranın 35 °C’de saf ve üç farklı bileşimdeki gaz karışımları için CO₂ ve CH₄ soğurma izotermi bulunmaktadır. Gazların karışım halinde bulunmalarının gaz soğurma kapasitesine etkisi incelenmiştir.

Kütlece %10 oranında ZIF-8 içeren simetrik gözeneksiz PI membranın saf CO₂, saf CH₄, %27 CH₄- %73 CO₂ ve %49 CH₄-%51 CO₂ karışımlarında gaz soğurma testi sonuçları bulunmaktadır. Saf PI membran ile ZIF-8 içeren karışık matrisli PI membranın gaz soğurma kapasiteleri karşılaştırılmıştır. ZIF-8’in, membranın gaz soğurma kapasitesine etkisi tartışılmıştır.

9.2. Deneysel Çalışma

9.2.1. Malzemeler

Membranların üretiminde polimer olarak Alfa Easer marka 62929-02-06 kodlu toz halde poliimid (PI) kullanılmıştır. Parlama noktası 93 °C, erime noktası 300 °C’den büyüktür. Özkütlesi 1.2 gr/cm³ ve camsı geçiş sıcaklığı 305 °C derecedir. Polimer çözücüsü olarak uçucu ve uçucu olmayan olmak üzere iki tip polimer çözücüsü kullanılmıştır. Uçucu olmayan çözücü olarak aprotik bir çözücü olan N,N-Dimetilformamide (Sigma-Aldrich, DMF) tercih edilmiştir. Çözücünün safsızlığı 99%’dan fazladır ve kaynama sıcaklığı yaklaşık olarak 153 °C. Uçucu olan çözücü olarak ise MERK marka tetrahydrofuran (extra saf EMPLURA) kullanılmıştır. Safsızlığı %99’dan fazladır ve 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) ile stabilize edilmiştir. Kaynama sıcaklığı atmosferik basınç da 65 °C derecedir. Çözücü-olmayan kimyasal saf su kullanılmıştır.

ZIF-8 sentezi için çinko kaynağı olarak Across marka çinko nitrat hegzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 98%), çözücü olarak metanol (Sigma-Aldrich, 98%) ve bağlayıcı olarak 2-metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, Sigma-Aldrich, 99%) kullanılmıştır.

9.2.2. ZIF-8 Sentezi

Membranların hazırlanmasında 60 nm ZIF-8 kristalleri kullanılmıştır. 60 nm ZIF-8 sentezi için, 2.4 g çinko nitrat hegzahidrat ve 90.4 g metanol çözeltisi ile 5.3 g 2-metilimidazol ve 90.4 g metanol çözeltisi hızlıca karıştırılmıştır. Elde edilen bu yeni çözeltinin molar derişimi ($\text{Zn}+2:7.9\text{Hmim}:695\text{MeOH}$)'dır. Bir saatlik oda sıcaklığında 300 rpm'de gerçekleşen kristalinizasyonun ardından 60 nm ZIF-8 kristalleri sentrifüjle reaksiyon çözeltisinden ayrılmıştır ve saflaştırmak amacıyla MeOH ile yıkanmıştır.

ZIF-8 kristallerinin membran çözeltisi içerisinde kullanılabilir kılmak amacıyla farklı yöntemler denenmiştir. Bu yöntemlerden ilki MeOH ile yıkanmış olan ZIF-8 kristallerinin önce 80 °C sonra 180 °C derecede yüksek sıcaklıkta safsızlıkları yakarak saf ve gözenekleri aktifleştirilmiş ZIF-8 kristalleri haline getirmektir. Ancak bu yöntemle hazırlanan ZIF-8 kristalleri membran içerisinde yer yer topaklanmıştır. Bu topaklanmaları engel olmak ve daha homojen bir dağılım sağlamak amacıyla geliştirilen ikinci yöntem de ise sentezlenen ZIF-8 kristalleri yüksek sıcaklıkta kurutulmak yerine membran çözücüsü olan DMF ile iki kez yıkanarak safsızlıklarından arındırılmış ve gözenekleri açılmıştır.

9.2.3. Simetrik Film PI Membranların Üretilmesi

Saf simetrik PI membranlar çözücü uçurma yöntemi ile üretilmiştir. Bu amaçla 2 g PI ve 10 ml (9.5 g) DMF'den oluşan homojen polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Kütlece %17.4 oranında PI/DMF çözeltisi otomatik film aplikatörü ile cam yüzeye dökülmüştür. Otomatik film aplikatörü ile belirlediğimiz kalınlık 500 μm 'dir. Daha sonra polimerik film 80 °C derecede vakum altında sekiz saat bekletilerek çözücü DMF polimer filmden uzaklaştırılmıştır. Sekiz saatin ardından camdan çıkarılan membran 180 °C fırında azot atmosferinde iki gece tavlansmıştır.

Karışık matrisli membran üretmek için DMF çözücüsünün içerisinde polimerin kütlece %5 ve %10'i oranında ZIF-8 kristalleri eklenmiştir. ZIF-8 kristallerinin topaklanmasına engel olmak amacıyla ZIF-8 tavlansmadan, DMF ile yıkandıktan sonra katılmıştır. Bir gece manyetik karıştırıcıda homojenize edilen çözeltinin içerisinde daha sonra birer gram PI iki seferde eklenmiştir. Diğer bütün işlemler saf polimer film membranın dökümünde olduğu gibidir.

9.2.4. Gaz Soğurma Test Sistemi

Membranların gaz soğurma kapasitelerinin ölçümünün yapıldığı sistemin blok diagramı Şekil 9.1'de görülmektedir. Kullanılmakta olan test sisteminin fotoğrafı ise Şekil 9.2'de

verilmiştir. Sistem; rezervuar, numune haznesi ve analiz haznesi olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. Sistem için tasarlanan basınç hazneleri bölümümüz atölyesinde imal ettirilmiştir. 80 mm çapındaki 304 kalite paslanmaz çelik kütükten 5 cm uzunluğunda parçalar kesilmiştir. Kesilen kütüğün içerisine 2.5 cm çapında 3 cm derinliğinde silindirik bir oyuntu açılarak hazırlanmıştır. Sızdırmazlık flanş şeklinde tasarlanmış kapak ile silindirik oyuğu içeren paslanmaz çelik kütüğün arasına yerleştirilmiş olan iki adet Viton marka o-ring ile sağlanmıştır.

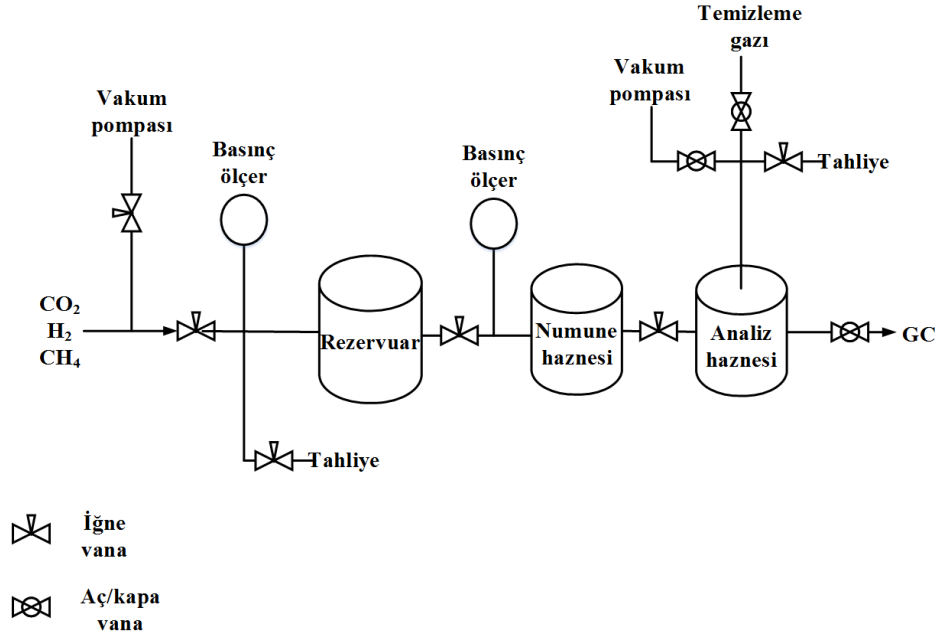
İlk bölüm olan rezervuar haznesi numune haznesine gönderilecek olan gazın basınç değerinin, sıcaklığının ve gaz karışım oranının ayarlanması amacıyla sisteme eklenmiş bir bölmedir. Test edilecek membranlar numune haznesinde bulunmaktadır. Analiz haznesi ise karışım halindeki gazların testi yapılırken soğurulma testinin ardından numune haznesinde kalan gaz karışımının derişimini belirlemede kullanılmaktadır. Soğurulma testinin ardından numune haznesindeki gaz karışımı analiz haznesine alınmakta oradan da gaz kromatografisine (GC) gönderilmektedir. Analiz haznesi gaz karışımı GC'ye gönderilmeden önce basıncının ayarlanmasında kullanılmaktadır.

Sistemde MKS marka 0-100 psi basınç aralığında 0-60 °C derece sıcaklıkta çalışan sapma payı tüm ölçekte %0.1'den küçük olan mutlak basınç ölçerler kullanılmıştır. Kullanılan basınç ölçerler, sistemin en önemli ve hassas parçasıdır.

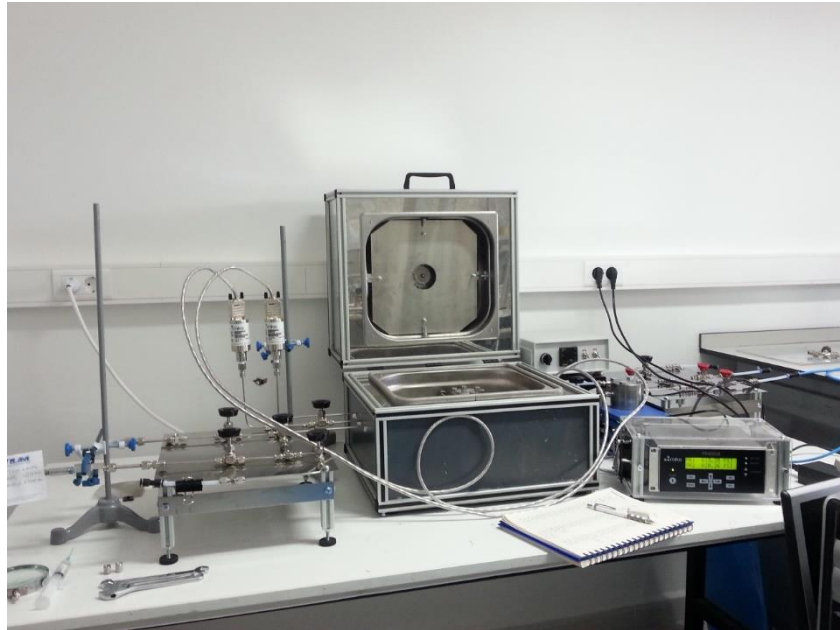
Yüksek basınçlarda gazın vakum altındaki bir hazneye transferi gazın donmasına neden olacaktır. Bu nedenle gaz transferinin çok yavaş ve kontrollü yapılmasının gerektiği durumlar söz konusudur. Gaz akışının kontrollü bir şekilde yapılması ve gerektiği durumlarda gazın kontrollü bir şekilde tahliyesi için sistemde iğne vanalar kullanılmıştır. İğne vanalar hassas ayarlara uygun olarak "regulating stem tip" uç özelliğinde, 316 paslanmaz çelikten ve 345 bar basınç altında çalışabilmektedir. Sistemin bağlantı parçaları da 207 bar basınç altında çalışabilecek özellikte 316 paslanmaz çelik parçalardır. Sistem 1/8" çelik borularla bağlanmıştır ve kullanılan bağlantı parçalarının bağlantı uçlarının boyutu da 1/8" olarak belirlenmiştir.

Gaz soğurma sistemleri için çalışılan sıcaklık çok önemlidir. Membranların gazı soğurma kapasitelerinin sıcaklıkla ters orantılı olduğu bilinmektedir. Sıcaklığın gaz soğurma testi süresince sabit tutulabilmesi ve farklı sıcaklık değerlerinde de güvenilir test sonuçları elde edilebilmesi için rezervuar ve numune haznesini kapsayacak bir etüv kullanılmıştır. Isınma elektrikli ısı plakaları ile sağlanmış, PID kontrollerle sıcaklığı sabitlenmektedir.

Sistemde rezervuarda basıncı ve sıcaklığı belirlenen gaz, vakum altındaki numune haznesine aktarılmaktadır. Belli bir zaman diliminde numune odasında görülen basınç düşüşünden membran numunesinin gazı soğurma kapasitesi hesaplanmaktadır. Basınç farkından soğurulan gazın mol miktarı hesaplanmış ve bu miktar numune haznesindeki polimerik film membranın miktarına bölünerek test edilen gazın polimerdeki çözünürlüğü hesaplanmıştır.



Şekil 9.1. Gaz soğurma kapasitesi ölçümü için hazırlanacak olan test sisteminin blok diagramı



Şekil 9.2. Gaz soğurma test sistemi

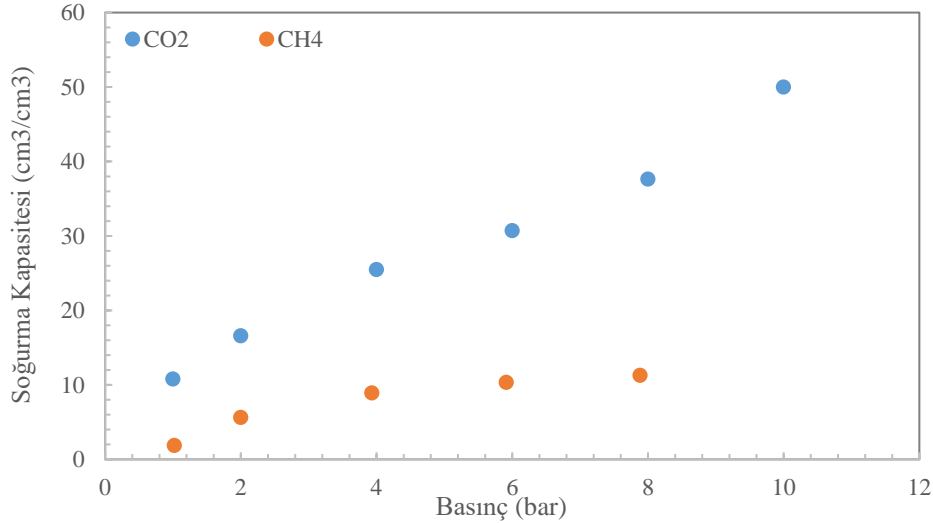
9.3. Sonuçlar ve Tartışma

9.3.1. Saf Gözeneksiz PI Membranın Gaz Soğurma Kapasitesi

Şekil 9.3’de saf %99.5 saflıkta CO₂ ve CH₄ gazlarının saf gözeneksiz PI membranda 35 °C’da soğrulma izotermi verilmektedir. CO₂ polar bir molekül olduğu için PI ile kimyasal etkileşimi polar-olmayan bir molekül olan CH₄’e kıyasla daha fazladır. Bundan kaynaklı olarak

soğurulan CO₂ derişimi aynı basınç altında soğurulan CH₄ derişiminden daha fazladır. 1 bar'da saf CO₂'nin soğrulma miktarı 10.8 cm³/cm³ iken CH₄'ün ise aynı basınç da 1.9 cm³/cm³ 'dür. 8 bar'da soğrulma miktarı CO₂ için 37.6 cm³/cm³ , CH₄ için 11.3 cm³/cm³ olarak ölçülmüştür. En yüksek ideal CO₂/CH₄ soğurma seçiciliği 1 bar'da 5.7 olarak hesaplanmıştır. Basınç arttıkça bu değer 3'e düşmüştür ve basınç artışına rağmen bir değişim göstermemiştir.

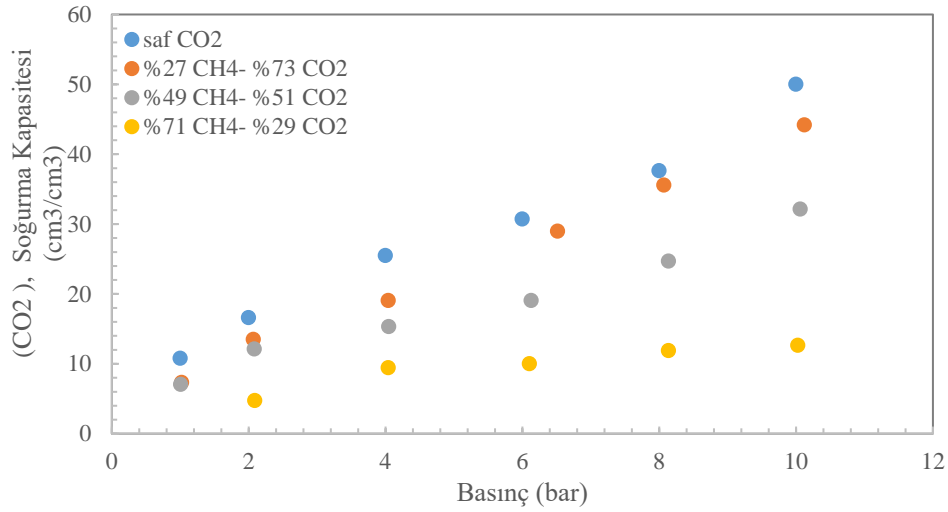
CO₂ ve CH₄ izotermelerinin her ikisi de ikili-kipli soğurma modeline uyumlu bir eğilim göstermiştir. İzotermeler basınca göre lineer değildir. Basınç eksenine içbükey olarak uzanmışlardır. Bu bütün camsı polimerlerde görülen bir soğurma eğilimidir. Düşük basınçlarda camsı poliimid polimerin soğurma kapasitesi çok yüksektir. Basıncın yükselmesiyle soğurma kapasitesindeki artış azalarak devam etmiştir. Bunun nedeni basıncın artmasıyla camsı polimerdeki boşluk mikro-gözeneklerin (free mikrovoids) büzölüp daralmasıdır. Kısıtlı hale gelen polimer boşluk hacmi soğurma derişimindeki artışın azalmasına neden olmuştur.



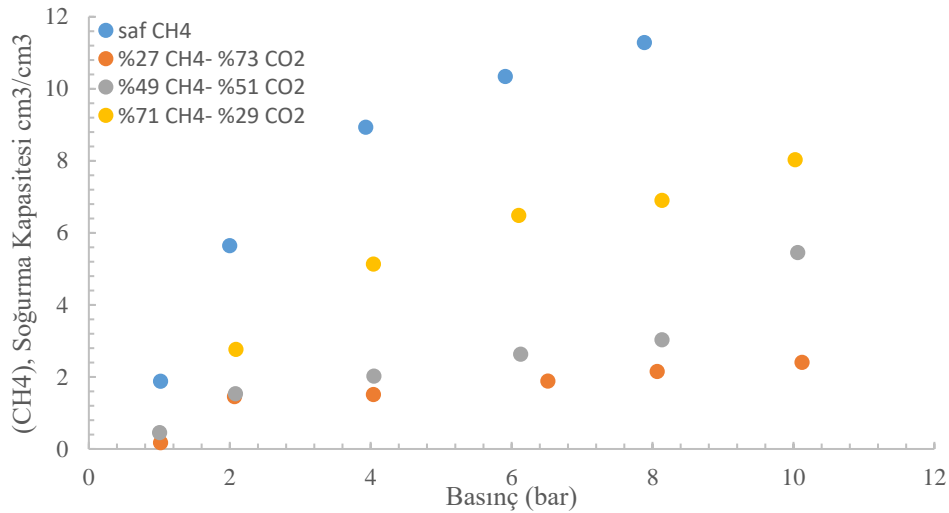
Şekil 9.3. Saf CO₂ ve saf CH₄'ün gözeneksiz simetrik saf PI membranda 35 °C'de soğrulma izotermi.

CO₂'nin; %27 CH₄ - %73 CO₂, %49 CH₄ - %51 CO₂ ve %71 CH₄ - %29 CO₂'den oluşan üç farklı bileşimdeki gaz karışımlarında PI polimerince soğrulma izotermi Şekil 9.4'de verilmiştir. Aynı gaz karışımlarında CH₄'ün soğrulma izotermi ise Şekil 9.5'da görülmektedir. Her iki gazın da PI polimerince soğrulma kapasitesi ortamda ikinci bir gazın varlığında düşmüştür. Bu düşüşün nedeni gazlar arasındaki rekabettir. Camsı polimerlerde zaten kısıtlı olan boşluk hacmi ortamda birden fazla bileşen olduğunda nüfuz eden gazlar arasında rekabete yol açar (competitive sorption). Karışımda ikinci bileşenin derişimi arttıkça gazın saf halindeki soğrulma kapasitesinden sapması artmaktadır. Soğrulma kapasitelerindeki düşüş CO₂ ve CH₄ için farklı oranlarda gerçekleşmiştir. CH₄ rekabetsel soğrulmadan daha fazla etkilenmiştir. %27 CH₄ - %73 CO₂ karışımında, CO₂'nin soğrulma kapasitesi ortalama % 16

oranında düşerken CH_4 'ün soğrulma kapasitesi ortalama % 82 oranında düşmüştür. %49 CH_4 - %51 CO_2 karışımında, CO_2 'nin soğrulma kapasitesi ortalama % 35 oranında düşerken CH_4 'ün soğrulma kapasitesi ortalama % 75 oranında düşmüştür. Yarıya CO_2 - CH_4 karışımı CO_2 'de %35'lük bir soğrulma kapasitesi düşüşüne neden olurken CH_4 'de bu değerin iki katı kadar (%75'lik) bir soğrulma kapasitesi düşüşüne neden olmuştur. %71 CH_4 - %29 CO_2 karışımında, CO_2 'nin soğrulma kapasitesi ortalama % 66 oranında düşerken CH_4 'ün soğrulma kapasitesi ortalama % 47 oranında düşmüştür.



Şekil 9.4. CO_2 'nin, saf CO_2 ve üç farklı bileşimdeki CH_4 - CO_2 gaz karışımlarında simetrik saf PI membranınca 35 °C'de soğrulma izotermi.

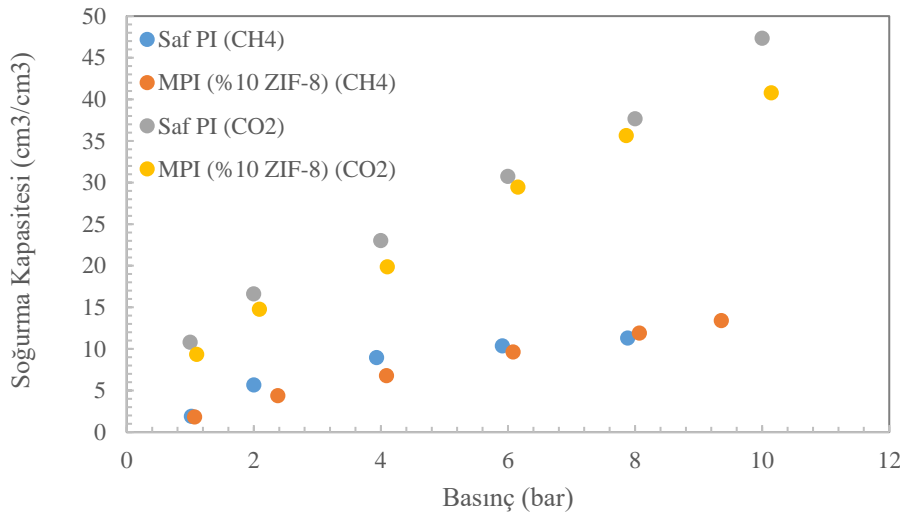


Şekil 9.5. CH_4 'ün, saf CH_4 ve üç farklı bileşimdeki CH_4 - CO_2 gaz karışımlarında simetrik saf PI membranınca 35 °C'de soğrulma izotermi.

9.3.2. ZIF-8 Varlığının Simetrik Gözeneksiz Karışık Matrisli PI Membranın Gaz Soğurma Kapasitesine Etkisi

ZIF-8'in CO₂ soğurma kapasitesi 1 bar'da yaklaşık olarak 20 cm³/cm³, CH₄ soğurma kapasitesi ise 1bar'da yaklaşık olarak 4.5 cm³/cm³'dür (McEwen vd. 2013). Bu değerler kullandığımız polimerin 1 bar da CO₂ soğurma kapasitesinin yaklaşık 2 katı, 1 bar'da CH₄ soğurma kapasitesinin yaklaşık 4 katıdır. Bu bilgiler doğrultusunda polimere ZIF-8 eklenmesiyle gaz soğurma kapasitelerinde ZIF-8'in polimerdeki derişimiyle orantılı olarak bir artış beklenmektedir.

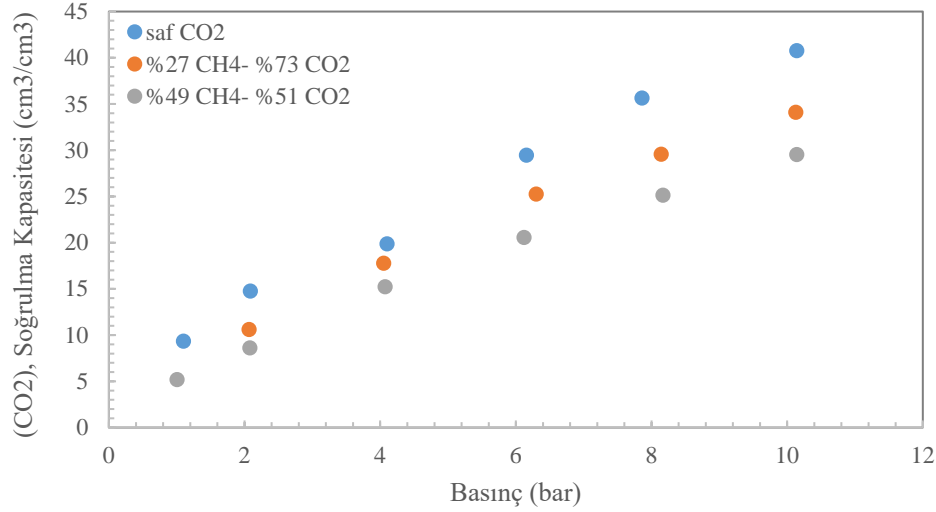
Karışık matrisli (%10 ZIF-8) gözeneksiz simetrik PI membranın ve saf gözeneksiz simetrik PI membranın CO₂ ve CH₄ soğurma kapasiteleri Şekil 9.6'da verilmiştir. Beklentilerin aksine ZIF-8 varlığı soğurma kapasitelerinde düşüşlere neden olmuştur. Basınçla dalgalanma gösteren bu düşüş her iki gaz için de yaklaşık olarak %10 olarak hesaplanmıştır. Bu beklenmedik sonucun nedenleri; ZIF-8 kristallerinin gözeneklerinin kirleticiler yada sentez yan ürünleri ile tıkanmış olması, ZIF-8 kristallerinin gözeneklerinin polimer zincirlerince tıkanmış (partial pore blockage) olması, ya da ZIF-8 kristallerinin polimer zincirinin sertleşmesine, esnekliğini yitirmesine, boşluk hacminde düşüşlere neden olarak polimerin soğurma kapasitesinde azalmaya neden olması olabilir.



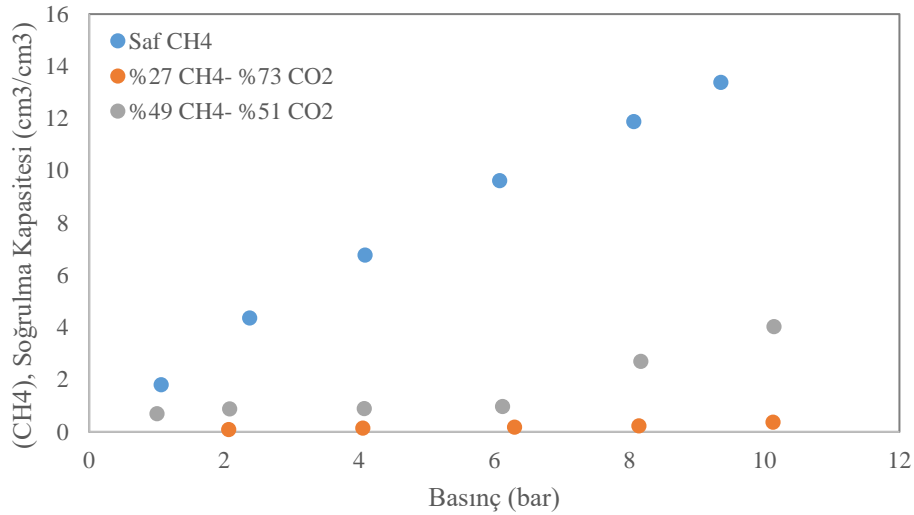
Şekil 9.6 Saf CH₄'ün ve saf CO₂'nin, simetrik saf PI membranınca ve %10 ZIF-8 içeren karışık matrisli simetrik MPI membranınca 35 °C'de soğrulma izotermi.

Karışık matrisli ZIF-8/PI membranın saf CO₂, %27 CH₄ - %73 CO₂ ve %49 CH₄ - %51 CO₂ olmak üzere iki farklı gaz bileşiminde CO₂ soğurma izotermi Şekil 9.7'de verilmiştir. Aynı membranın aynı gaz bileşenleri ve saf CH₄ için CH₄ soğurma izotermi ise Şekil 9.8'de verilmiştir. Saf PI membranda görülen gaz soğurma kapasitelerinde düşüş burda da belirgin bir biçimde görülmektedir. %27 CH₄- %73 CO₂ bileşiminde karışık matrisli membranın CO₂

soğurma kapasitesi ortalama %17 oranında düşerken, aynı karışımda CH_4 soğurma kapasitesi %97 oranında azalmıştır. %49 CH_4 - %51 CO_2 karışımında ise karışık matrisli membranın CO_2 soğurma kapasitesi ortalama %33 oranında azalırken, CH_4 soğurma kapasitesi %79 oranında azalmıştır. CH_4 rekabetçi soğurulmadan (competitive sorption) CO_2 'ye kıyasla daha fazla etkilenmiştir.



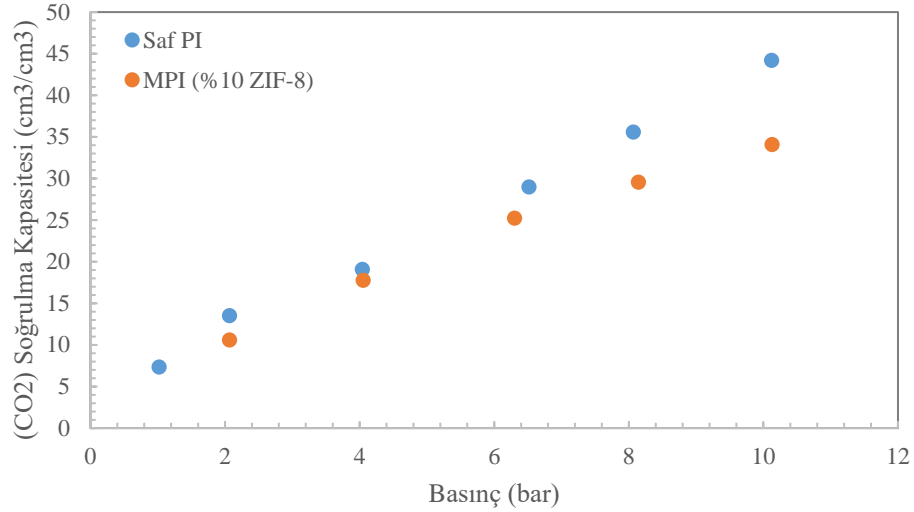
Şekil 9.7. CO_2 'nin, saf CO_2 ve iki farklı bileşimdeki CH_4 - CO_2 gaz karışımlarında simetrik karışık matrisli %10 ZIF-8 içeren PI membranınca 35 °C'de soğrulma izoterminin grafiği.



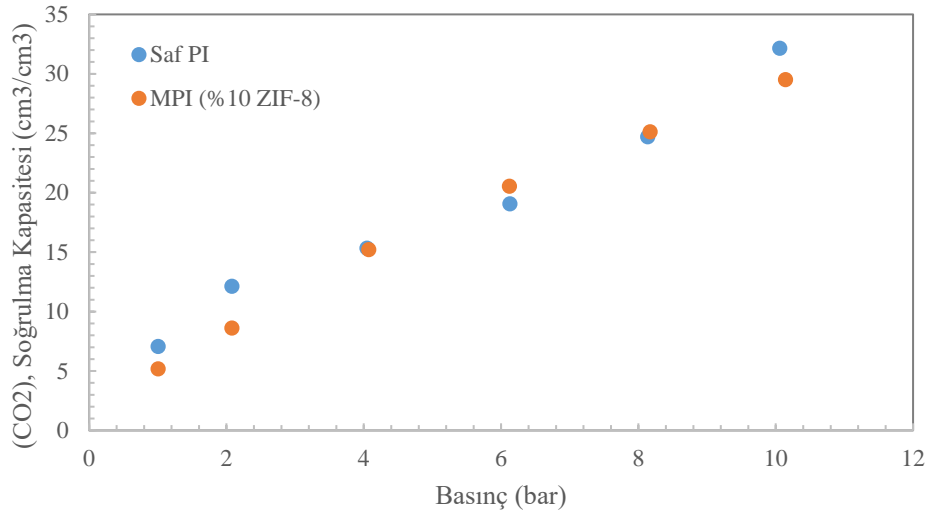
Şekil 9.8. CH_4 'ün, saf CH_4 ve iki farklı bileşimdeki CH_4 - CO_2 gaz karışımlarında simetrik karışık matrisli %10 ZIF-8 içeren PI membranınca 35 °C'de soğrulma izoterminin grafiği.

Şekil 9.9 ve Şekil 9.10'da, sırasıyla %27 CH_4 -%73 CO_2 ve %49 CH_4 - %51 CO_2 karışımında saf PI ve karışık matrisli PI membranının CO_2 soğurma kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Şekil 9.11 ve Şekil 9.12'de ise sırasıyla %27 CH_4 -%73 CO_2 ve %49 CH_4 - %51 CO_2 karışımında saf PI ve

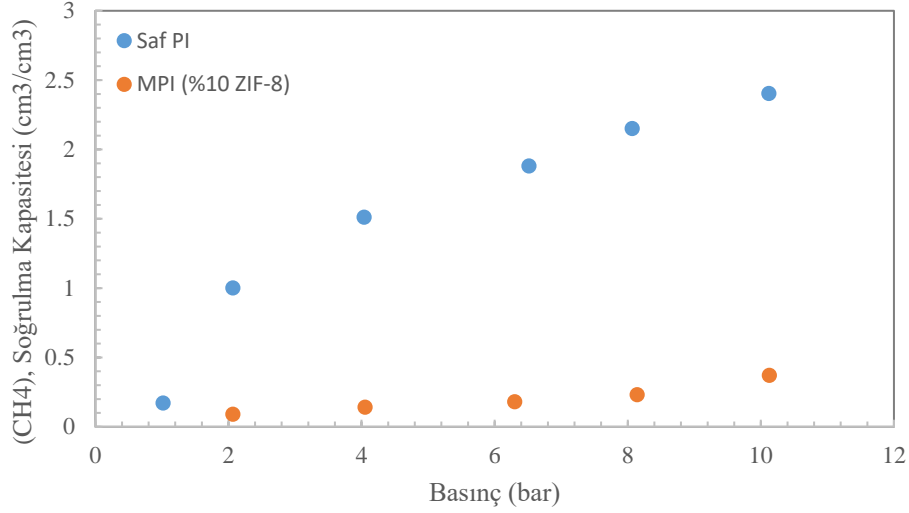
karışık matrisli PI membranın CH_4 soğurma kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Karışık matrisli membrandaki iki gazın rekabetinden kaynaklanan CH_4 soğurma kapasitesi düşüşleri saf polimer membrandaki CH_4 soğurma kapasitesi düşüşüne kıyasla daha fazla olmuştur. CO_2 soğurma kapasitesindeki düşüşler de benzer bir eğilim göstermiştir. ZIF-8 varlığı gaz karışımlarında gazların soğurulma kapasitelerinde daha fazla düşüşe neden olmuştur. ZIF-8'in polimer zincirlerinin dizilim yoğunluğunu değiştirerek boşluk hacminde azalmalara neden olduğu düşünülmektedir.



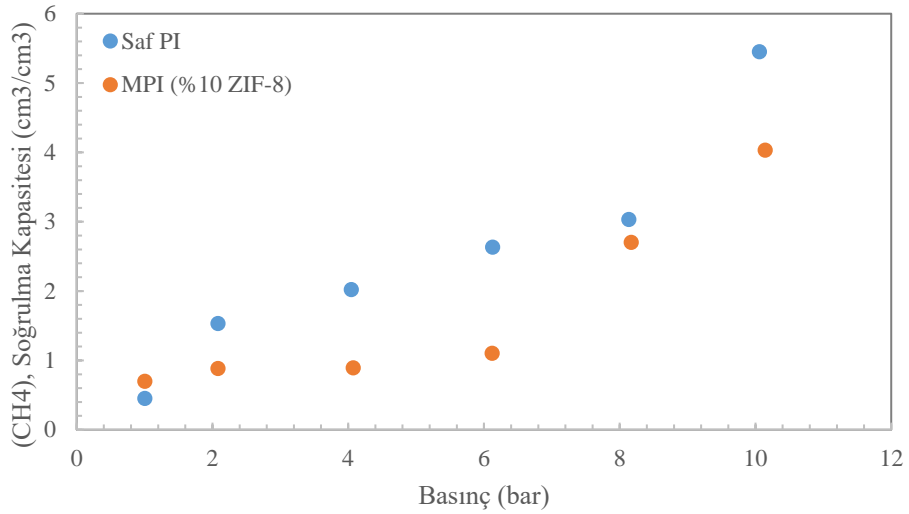
Şekil 9.9. Saf PI ve karışık matrisli PI membranın %27 CH_4 - %73 CO_2 karışımında ve 35 °C'de CO_2 soğurma izotermi.



Şekil 9.10. Saf PI ve karışık matrisli PI membranın %49 CH_4 - %51 CO_2 karışımında ve 35 °C'de CO_2 soğurma izotermi.



Şekil 9.11. Saf PI ve karışık matrisli PI membranının %27 CH₄- %73 CO₂ karışımında ve 35 °C'de CH₄ soğurma izotermi.



Şekil 9.12. Saf PI ve karışık matrisli PI membranının %49 CH₄- %51 CO₂ karışımında ve 35 °C'de CH₄ soğurma izotermi.

9.4. Varılan Sonuçlar

1. Polar bir molekül olan CO₂ polar olmayan CH₄'e kıyasla membran tarafından daha çok soğurulmaktadır.
2. Saf PI membranının ve karışık matrisli PI membranının, CO₂ ve CH₄ soğurma izotermi ikili-kipli soğurma modeline uyumlu bir eğilim göstermişlerdir. İzoterm basıncı eksenine içbükey olarak uzanmıştır. Bunun nedeni basıncı artışıyla polimerin boşluk hacminin büzülmesi ve soğurma kapasitesindeki artışın azalmasıdır.

3. Polimerlerin ikili kipli soğurma modeline uyumlu olmalarından kaynaklı olarak en yüksek CO_2/CH_4 soğurma kapasitesi seçiciliği 1 bar'da elde edilmiştir.
4. Her iki gazın, PI polimerince soğrulma kapasitesi ortamda ikinci gazın varlığında azalmıştır. Karışımda ikinci bileşenin derişimi arttıkça gazın saf halindeki soğrulma kapasitesinden sapması artmaktadır.
5. CH_4 bu rekabetçi soğrulmadan CO_2 'ye kıyasla daha fazla etkilenmiştir. Yarı-yarıya CO_2 - CH_4 karışımında, saf PI membranın CO_2 soğurma kapasitesindeki azalma ortalama %35 iken, CH_4 soğurma kapasitesindeki düşüş ortalama %75'dir.
6. Membranda ZIF-8'in varlığı hem CO_2 hem de CH_4 soğrulma kapasitesinde yaklaşık %10'luk bir düşüşe neden olmuştur. Bu durum ZIF-8'in gözeneklerinin tıkalı olmasına ve ZIF-8'in polimer zincirlerinin dizilim yoğunluğunu etkileyerek polimerin soğurma kapasitesini düşürmesine bağlanmıştır.
7. ZIF-8'in varlığı rekabetsel soğrulmadan kaynaklı olarak gözlenen soğrulma kapasitesi düşüşlerinin özellikle CH_4 için daha da artmasına neden olmuştur. %27 CH_4 - %73 CO_2 gaz karışımında, PI membranındaki CH_4 soğrulma kapasitesi düşüşü yaklaşık %82 iken karışık matrisli membranda bu düşüş oranı ortalama %97 olmuştur.

10. İNCE FİLM ASİMETRİK MEMBRANLAR İLE GAZ KARIŞIMLARININ AYIRIMI

10.1. Giriş

Endüstriyel uygulamalarda gaz karışımlarının ayırımı gerçekleştirildiğinden ikili veya çok bileşenli gaz karışımları için membran ayırım karakteristiklerinin bilinmesi önemlidir. Karışımda bulunan gazlar arasında veya gazlar ile polimer arasında bir etkileşimin olması durumunda membranların gaz ayırım performansları tek gaz geçirgenlik ölçümleriyle tahmin edilemeyebilir.

CO₂/CH₄ ayırımında kullanılmak üzere literatürde polieterimid, polisulfon^[39], polietersülfon^[40], polimid^[41] gibi polimerler denenmiştir. Genellikle camsı polimerin seçiciliklerinde difüzyon seçiciliği daha baskındır. Bunun nedeni ise gaz molekülleri arasındaki boyut farkı ve moleküler elek kabiliyetlerinden dolayıdır. Polietersülfon, sürekli kullanım sıcaklığı (180°C), kimyasal maddelere karşı yüksek direnci ve düşük su sorplama özelliklerinden dolayı yüksek performans polimeri olarak düşünülmektedir. Poliimidler birçok polimerik malzemeye kıyasla kimyasallara, yüksek ve düşük sıcaklıklara karşı dayanıklı olmalarının yanı sıra yüksek gaz geçirgenliği ve yüksek seçiciliklerinden dolayı da ilgi çekmektedirler. Gaz ayırım işlemlerinde kullanılacak membranlar örnek olarak CO₂ ayırımında yüksek ayırım performansı sağlamak için işletim koşullarında termal, kimyasal ve mekanik olarak kararlı olmalıdır.

Projenin bu bölümünde gaz karışımlarının ayırımı çalışılmıştır. Sırasıyla %70, %50 ve %30 CO₂ içeren CO₂/CH₄ karışımları hazırlanmış ve membranların bu karışımları 35-90°C arasında ayırma potansiyelleri incelenmiştir. Bu amaçla dört farklı yöntemle üretilmiş ince film membranlar kullanılmıştır. Bu membranlar asimetrik yapıya sahip saf PI ve 3% ZIF-8 içeren PI membrandır (M-PI1-P1). Ayrıca 10% ZIF-8 içeren karışık matrisli asimetrik harman membran (%20 PES-%80 PI- %10 ZIF8) ve %10 ZIF-8 ve %4 PNA uyumlaştırıcı içeren karışık matrisli harman membranlar (%20 PES-%80 PI-%10 ZIF-8- % 4 pNA).

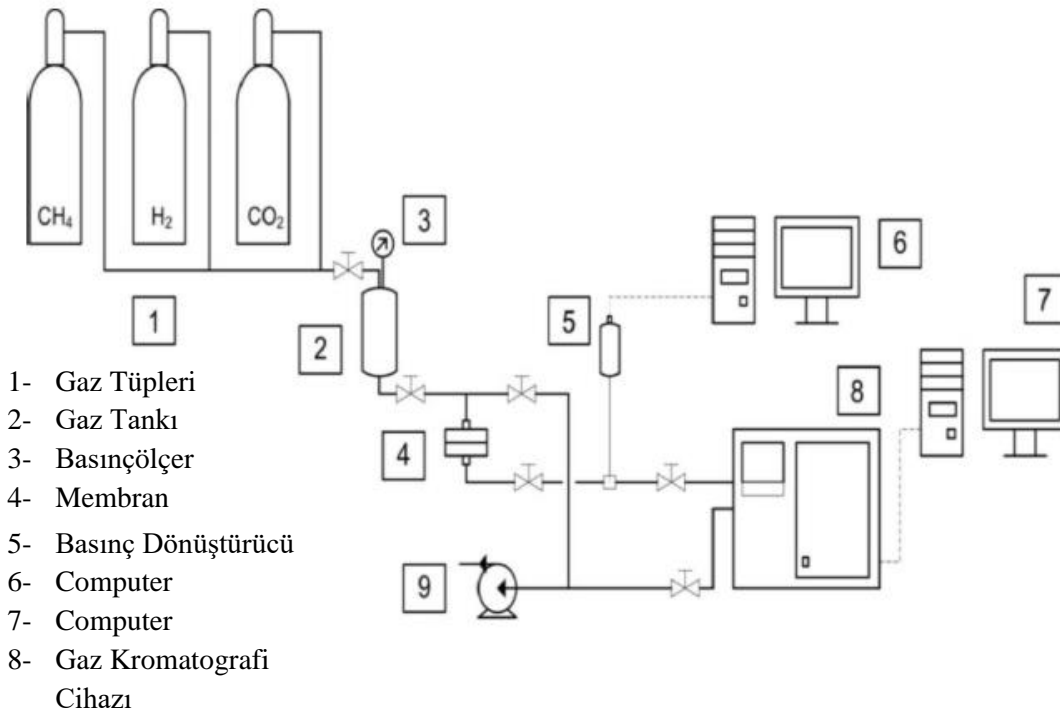
10.2. Deneysel Çalışma

10.2.1. Membranların Gaz Karışım Geçirgenlik Ölçümleri

Üretilen membranların gaz karışım geçirgenliğini ölçebilmek için sabit hacim-değişken basınç yöntemine göre çalışan bir sistem kurulmuştur (Şekil 10.1). Deney düzeneği gaz tankı, basınçölçer, membran modülü, basınç dönüştürücü, bilgisayar, ısıtma bandı, sıcaklık kontrol cihazı ve vakum pompasından oluşmuştur. Ayrıca, sistem membran besleme gazı ve süzöntü

gazının analizi için gaz kromatografa doğrudan bağlıdır. Besleme gaz tankı dahil sistemin bütün parçaları paslanmaz çeliktir. Etkin membran alanı 9,6 m² Millipore (part no. XX45047 00) membran modülü kullanılmıştır. Süzüntü kısmındaki basınç değişimi MKS Baratron basınç dönüştürücü (0-1000 Torr, ± 0.1 Torr) aracılığıyla ölçülmektedir ve bilgisayara kaydedilmektedir. Tüm sistem, iki kademeli Edward vakum pompası kullanılarak vakuma alınır. Sıcaklık ise sistemin tamamına sarılı halde olan ısıtma bandı yardımıyla ayarlanır ve J tipi termokupl ile ölçülmektedir.

Proje kapsamında yapılan gaz ayırım çalışmalarında hacimce %30, %50 ve % 70 CH₄ içeren CO₂-CH₄ karışımları kullanılmış, çalışmalar 3 bar transmembrane basınç farkı altında, 35-90oC aralığında yapılmıştır. Gaz karışımları yüksek saflıkta CO₂ (Linde, 99,99%) ve CH₄ (Linde, 99,95%) kullanarak hazırlanmıştır.



Şekil 10.1. Gaz Karışımı Geçirgenlik Ölçüm Sistemi

Gaz ayırım deneyleri sabit hacim-değişken basınç yöntemi ile yapılmıştır. Bu amaçla membranın süzüntü kısmı başlangıçta vakum (yaklaşık 5 torr), besleme basıncı ise 2 bar'dır. Membran modüle yerleştirildikten sonra gaz ayırım deneyleri öncesi en az 1.5 saat vakum altında tutularak temizlenmektedir. Besleme tankında hazırlanan ve GC ile kompozisyonu teyid edilen gaz karışımı membran modülüne verilir. Süzüntü tarafının basıncındaki artış zaman karşı ölçülmektedir. Basınç yaklaşık 100 torr'a ulaştığında süzüntü tarafında biriken karışım gaz kromatograf ile analiz edilerek ortalama süzüntü kompozisyonu belirlenir.

Gaz karışımlarının ayırımında kullanılan membranlar ve bileşimleri Tablo 10.1’de özetlenmiştir. Bu membranlardan M1 ve M2 infrared ışığa maruz kaldıktan sonra su banyosuna batırılarak ıslak-kuru faz değişim yöntemi ile üretilmiştir. M3 ve M4 nolu membranlar için faz değişimi ise infrared ışığa maruz kaldıktan sonra bağıl nem oranı %80 olan iklimlendirme kabini içinde su buharında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 10.1. Gaz karışımlarının ayırımında kullanılan membranların kompozisyonu (kütlece)

Membran Kod	Membran Adı	%PES	%PI	%ZIF-8	% pNA
M1	PI36		100		
M2	M-PI1-P1		97	3	
M3	PES-PI-ZIF8-20-80-10	18	72	10	
M4	MMM-PNA-20-80-10-4	17	69	10	4

10.3. Sonuçlar ve Tartışma

10.3.1. Membranların Termal Özellikleri

Gaz karışımlarının ayırımında kullanılan dört farklı yöntemle üretilmiş ince film membranların termal kararlılık ve dayanıklılıkları TGA ve DSC analizleri ile belirlenmiştir. TGA sonuçları Tablo 10.2’de özetlenmiştir. Gaz ayırımında kullanılan harman ve karışık matrisli membranlar homojen bir karışım oluşturmuştur. Membranların camsı geçiş sıcaklıkları Tablo 10.3’de verilmiştir.

Tablo 10.2. Karışık gaz ayırımı için kullanılan membranların TGA sonuçları

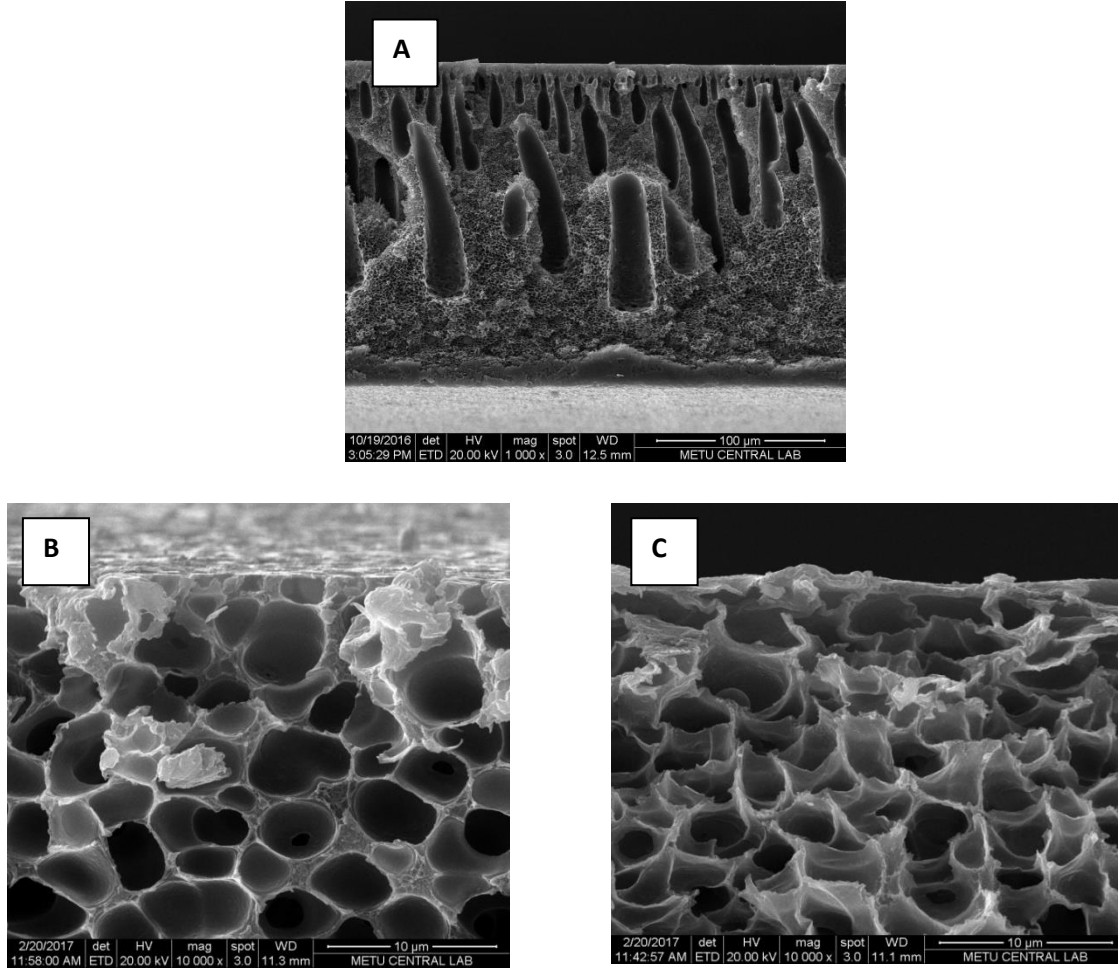
Membran Kodu	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
M1	520.2	43.1
M2	508.1	43.7
M3	484.7	46.6
M4	485.0	49.0

Tablo 10.3. Karışık gaz ayırımı için kullanılan membranların DSC sonuçları

Membran Adı	Camsı Geçiş Sıcaklığı, T _g (°C)
M1	154.04
M2	180.83
M3	104.76
M4	104.13

10.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

3% ZIF-8 içeren PI membran (M2), 9% ZIF-8 içeren karışık matrisli membran (M3) ve %10 ZIF-8 ve %4 PNA uyumlaştırıcı içeren karışık matrisli membranın (M4) morfolojik yapıları SEM ile belirlenmiştir (Şekil 10.2).



Şekil 10.2. Gaz karışımlarının ayırımında kullanılan membranlarının kesitlerinin SEM görüntüleri, M2 (A), M3 (B), M4(C).

10.3.3. Polimer Harmanlı ve Karışık Matrisli Membranların Karışık Gaz Seçicilik

Sonuçları

Gaz karışımlarının ayırımı öncesinde membranların farklı sıcaklıklarda saf CO₂ ve CH₄ geçirimsizlikleri ölçülmüştür. M1 membranı için saf CO₂, saf CH₄ geçirimsizlik ve farklı oranlardaki CO₂/CH₄ gaz karışımının ayırımı sonuçları veriler Tablo 10.4 ve Tablo 10.5.'de verilmiştir.

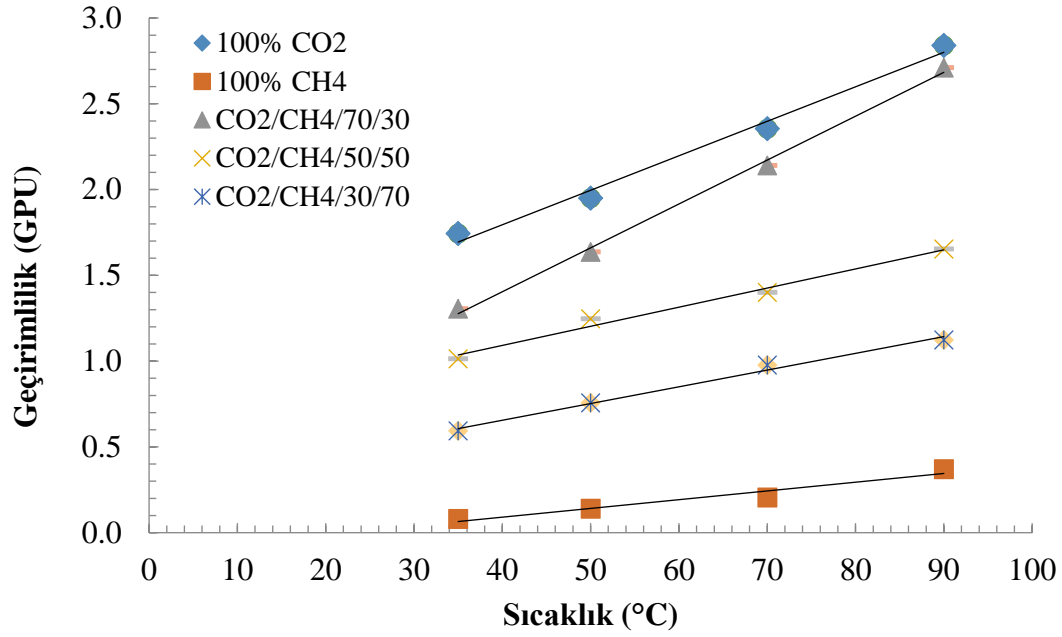
Tablo 10.4. M1 membranının farklı sıcaklıklarda CO₂ ve CH₄ geçirimsilikleri ve CO₂/CH₄ ideal seçicilikleri

Sıcaklık (°C)	Saf CO ₂ Geçirimsiliği (GPU)	Saf CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	İdeal Seçicilik
	1.74	0.08	21.75
50	1.95	0.14	13.93
70	2.36	0.21	11.24
90	2.84	0.37	7.68

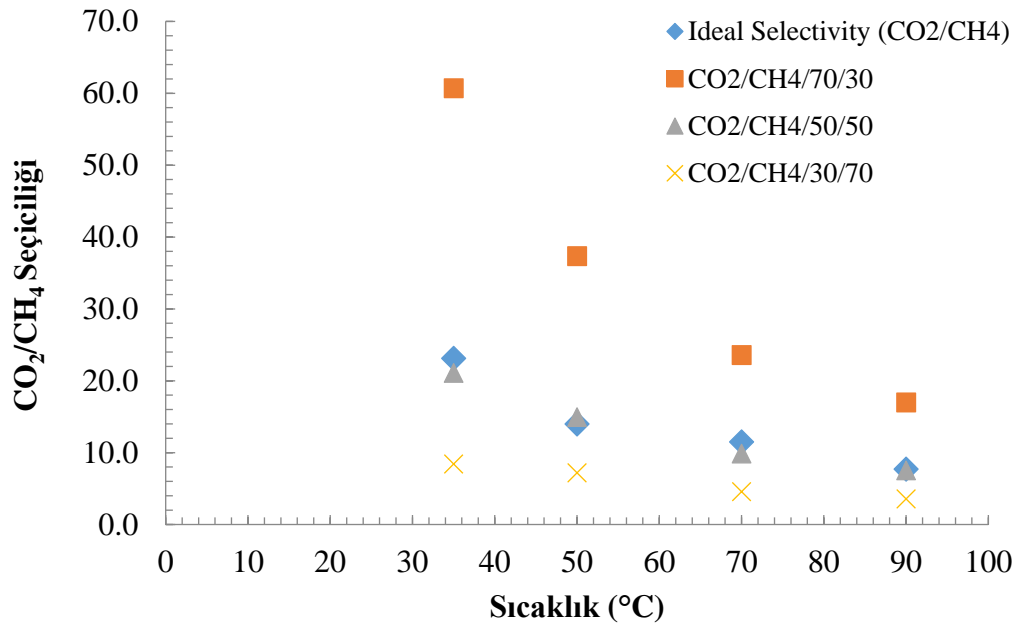
Tablo 10.5. M1 membranının farklı sıcaklıklardaki CO₂/CH₄ karışımı geçirimsilikleri, CO₂/CH₄ seçicilikleri ve süzüntü kompozisyonu

	% 70 CO ₂ /% 30 CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Süzüntüdeki %CO ₂	Süzüntüdeki %CH ₄
35	1.31	60.72	98.4	1.6
50	1.64	37.36	97.4	2.6
70	2.14	23.59	95.9	4.1
90	2.71	17.00	94.4	5.6
	% 50 CO ₂ /% 50 CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Süzüntüdeki %CO ₂	Süzüntüdeki %CH ₄
35	1.01	21.09	95.5	4.5
50	1.25	14.96	93.7	6.3
70	1.40	9.88	90.8	9.2
90	1.65	7.55	88.3	11.7
	% 30 CO ₂ /% 70 CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Süzüntüdeki %CO ₂	Süzüntüdeki %CH ₄
35	0.59	8.43	89.4	10.6
50	0.76	7.20	87.8	12.2
70	0.98	4.57	82.0	18.0
90	1.12	3.57	78.1	21.9

M1 membranının sıcaklığa ve besleme gazı oranına bağlı geçirimsilik ve seçicilik değerleri incelendiğinde, sıcaklık arttıkça geçirimsilik değerlerinin de arttığı gözlemlenmektedir. Ayrıca, besleme gazında CO₂ miktarı azaldıkça da membranın seçicilik değerleri azalmaktadır. Her sıcaklıkta yapılan ölçümlerde, membran en yüksek geçirimsilik değerine saf CO₂ ölçümünde ulaşırken en düşük geçirimsilik değerine saf CH₄ ölçümünde ulaşmaktadır. M1 membranının sıcaklığa bağlı geçirimsilik ve CO₂/CH₄ seçicilik grafikleri Şekil 10.3 ve Şekil 10.4'de gösterilmiştir.



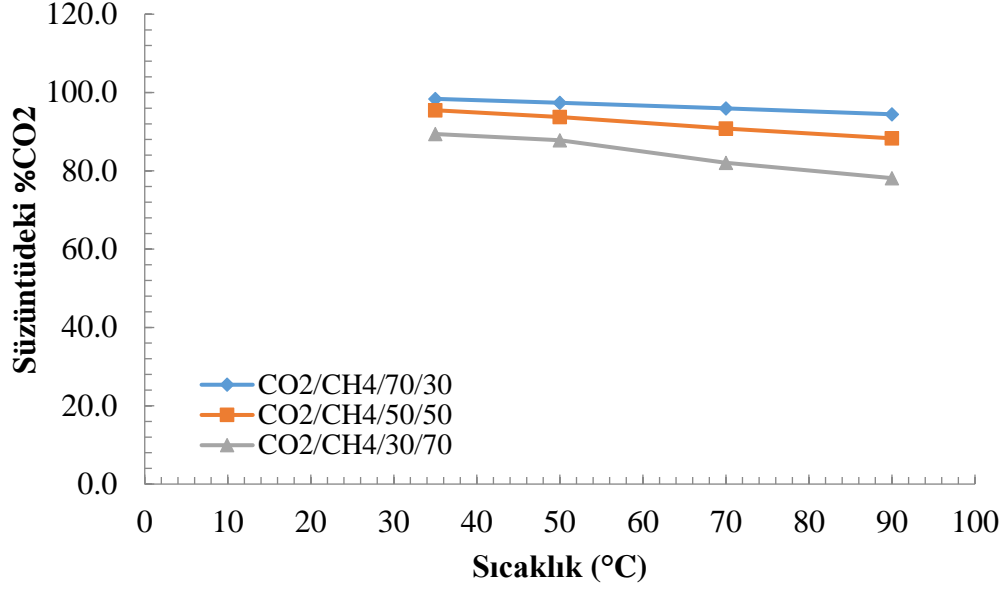
Şekil 10.3. M1 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı geçirimsilik değerleri



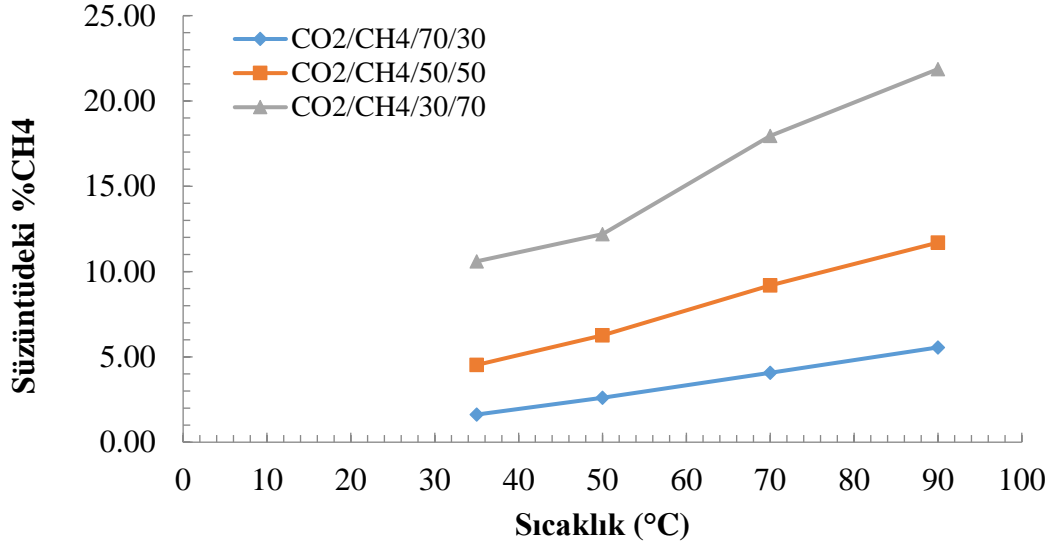
Şekil 10.4. M1 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı CO₂/CH₄ seçicilik değerleri

M1 membranının farklı besleme oranlarında süzüntüdeki %CO₂ ve %CH₄ değerleri Şekil 10.5 ve Şekil 10.6'de karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, sıcaklık arttıkça süzüntüdeki

CO₂ yüzdesi azalırken, CH₄ yüzdeki artmaktadır. Besleme gazındaki CO₂ miktarının azalması da aynı sonucu vermektedir.



Şekil 10.5. M1 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CO₂ yüzdesi



Şekil 10.6. M1 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CH₄ yüzdesi

Tablo 10.6 ve 10.7'da M2 membranının farklı sıcaklıklarda saf CO₂, saf CH₄ geçirimsilik ve farklı oranlardaki karışık gaz ayırım sonuçları verilmiştir.

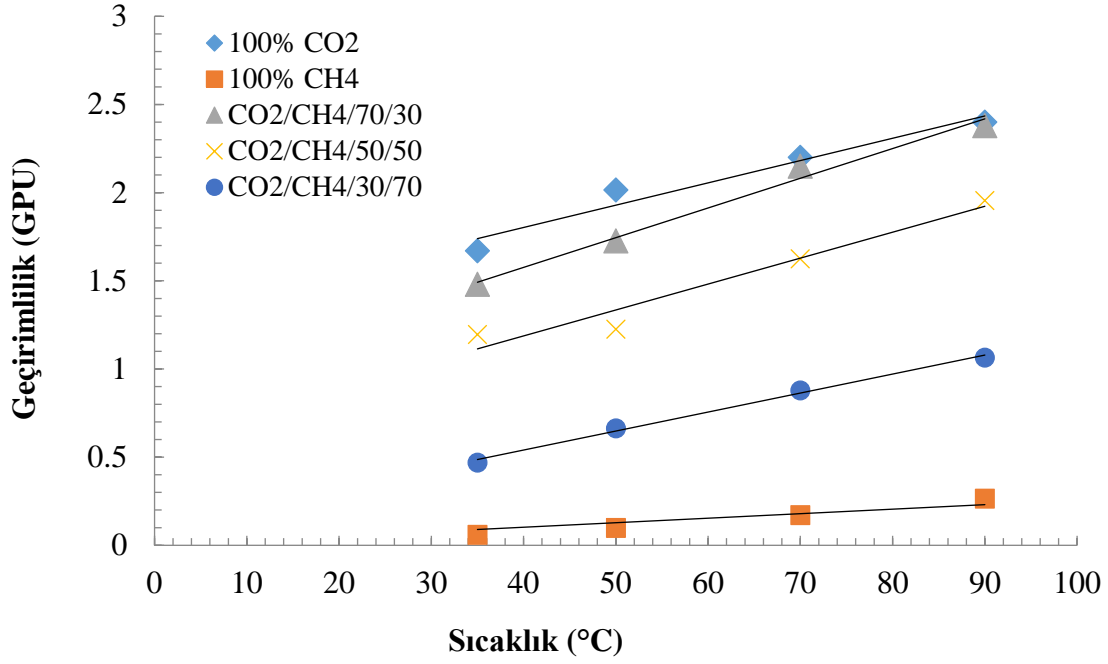
Tablo 10.6. M2 membranının farklı sıcaklıklarda CO₂ ve CH₄ geçirimsilikleri ve CO₂/CH₄ ideal seçicilikleri

Sıcaklık (°C)	Saf CO ₂ Geçirimsiliği (GPU)	Saf CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	İdeal Seçicilik
35	1.67	0.06	27.83
50	2.02	0.10	20.20
70	2.20	0.17	12.94
90	2.40	0.24	10.00

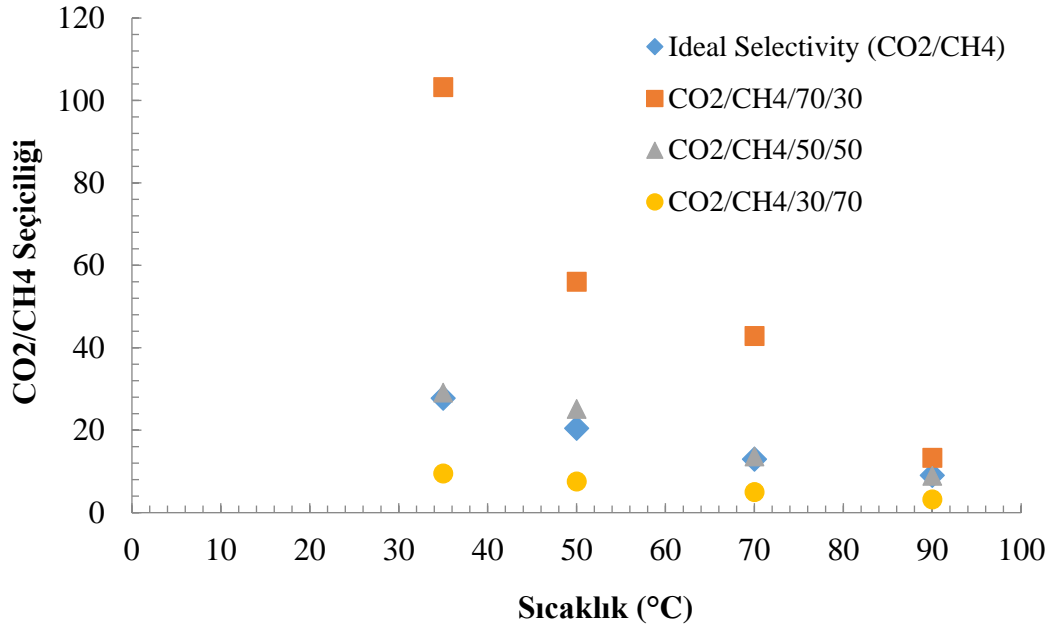
Tablo 10.7. M2 membranının farklı sıcaklıklardaki CO₂/CH₄ karışımı geçirimsilikleri, CO₂/CH₄ seçicilikleri ve süzüntü kompozisyonu

	% 70 CO ₂ / % 30 CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Süzüntüdeki %CO ₂	Süzüntüdeki %CH ₄
35	1.48	103.29	99.0	1.0
50	1.73	56.07	98.2	1.8
70	2.15	42.88	97.7	2.3
90	2.38	13.32	93.0	7.0
	% 50 CO ₂ / % 50 CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Süzüntüdeki %CO ₂	Süzüntüdeki %CH ₄
35	1.20	29.13	96.7	3.3
50	1.23	25.18	96.2	3.8
70	1.63	13.66	93.2	6.8
90	1.96	8.96	90.0	10.0
	% 30 CO ₂ / % 70 CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Süzüntüdeki %CO ₂	Süzüntüdeki %CH ₄
35	0.47	9.53	90.5	9.5
50	0.66	7.61	88.4	11.6
70	0.88	5.02	83.4	16.6
90	1.07	3.25	76.4	23.6

M2 membranının sıcaklığa ve besleme gazı oranına bağlı geçirimsilik ve seçicilik değerleri incelendiğinde, M1 membranında da olduğu gibi, sıcaklık arttıkça geçirimsilik değerlerinin de arttığı gözlemlenmektedir ve besleme gazında CO₂ miktarı azaldıkça da membranın seçicilik değerleri azalmaktadır. M2 membranının sıcaklığa bağlı geçirimsilik ve CO₂/CH₄ seçicilik grafikleri Şekil 10.7 ve Şekil 10.8'de gösterilmiştir ve CO₂/CH₄ ideal seçiciliği ile karşılaştırılmıştır.



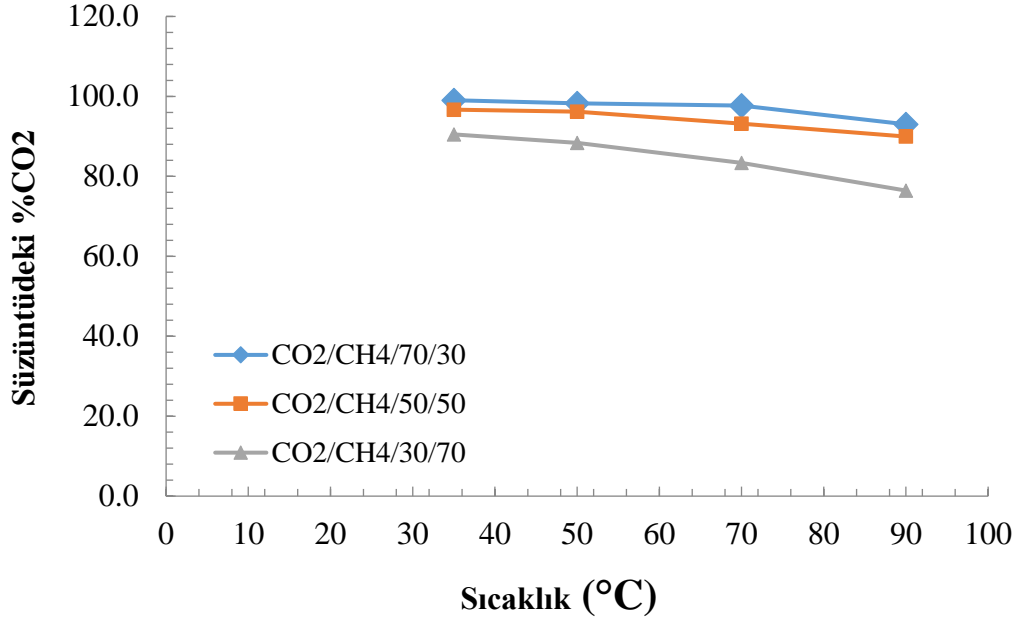
Şekil 10.7. M2 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı geçirimsilik değerleri



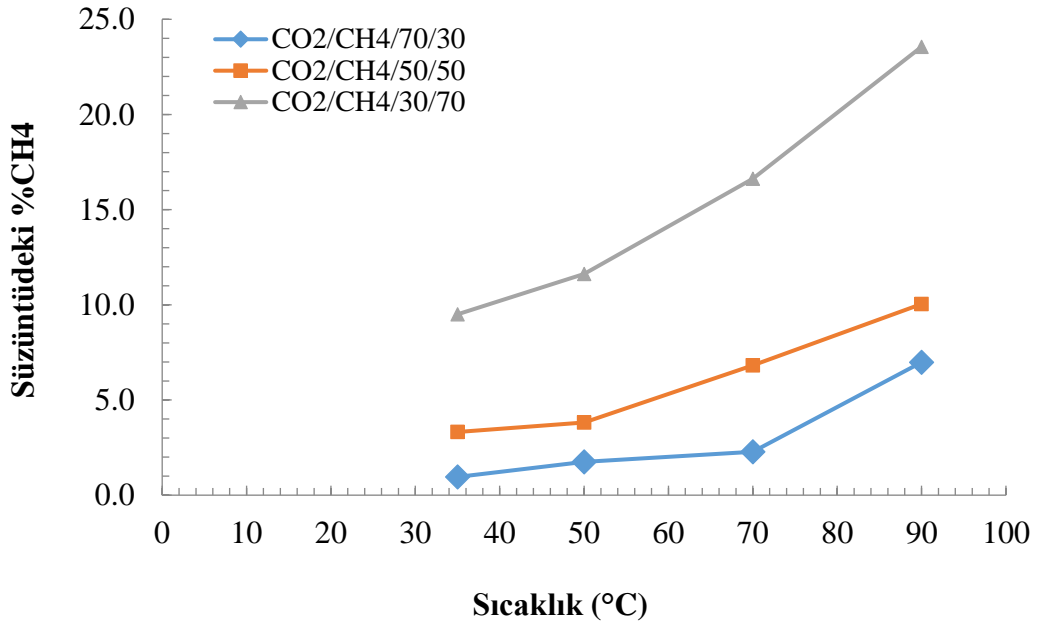
Şekil 10.8. M2 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı CO₂/CH₄ seçicilik değerleri

M2 membranının farklı besleme oranlarında süzüntüdeki %CO₂ ve %CH₄ değerleri Şekil 10.9 ve Şekil 10.10'da karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, sıcaklık arttıkça

süzüntüdeki CO_2 yüzdesi azalırken, CH_4 yüzdesi artmaktadır. Besleme gazındaki CO_2 miktarının azalması da aynı sonucu vermektedir.



Şekil 10.9. M2 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CO_2 yüzdesi



Şekil 10.10. M2 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CH_4 yüzdesi

Tablo 10.8 ve 10.9’de M3 membranının farklı sıcaklıklarda saf CO_2 , saf CH_4 geçirimsilik ve farklı oranlardaki karışık gaz ayırım sonuçları verilmiştir.

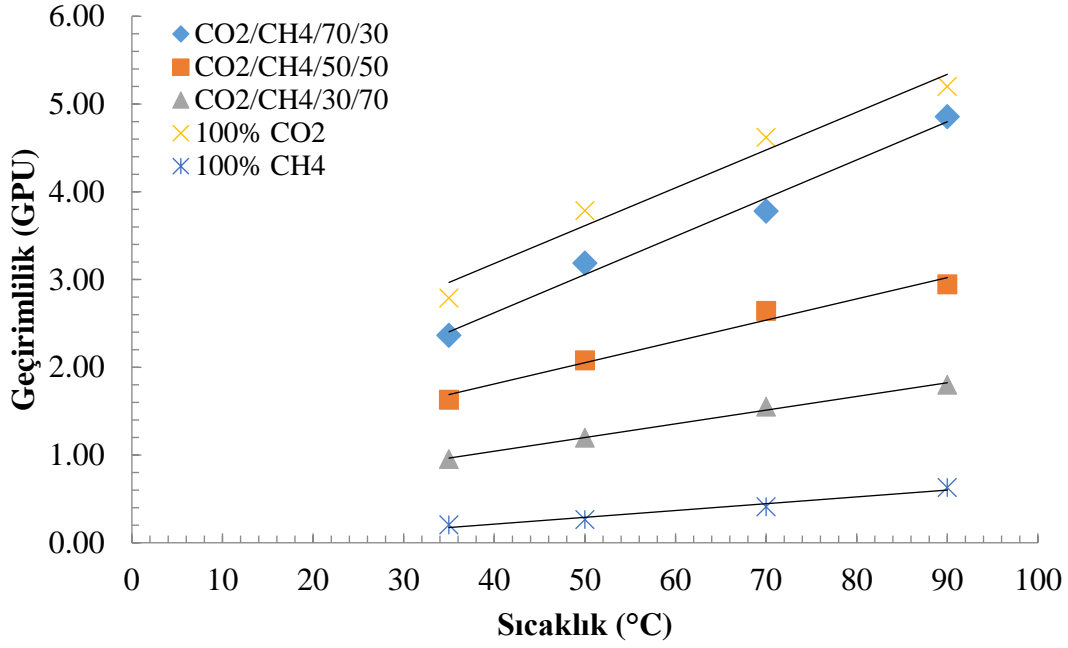
Tablo 10.8. M3 membranının farklı sıcaklıklarda CO₂ ve CH₄ geçirimsilikleri ve CO₂/CH₄ ideal seçicilikleri

Sıcaklık (°C)	Saf CO ₂ Geçirimsiliği (GPU)	Saf CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	İdeal Seçicilik
35	2.79	0.21	13.29
50	3.79	0.27	14.04
70	4.62	0.41	11.27
90	5.20	0.63	8.25

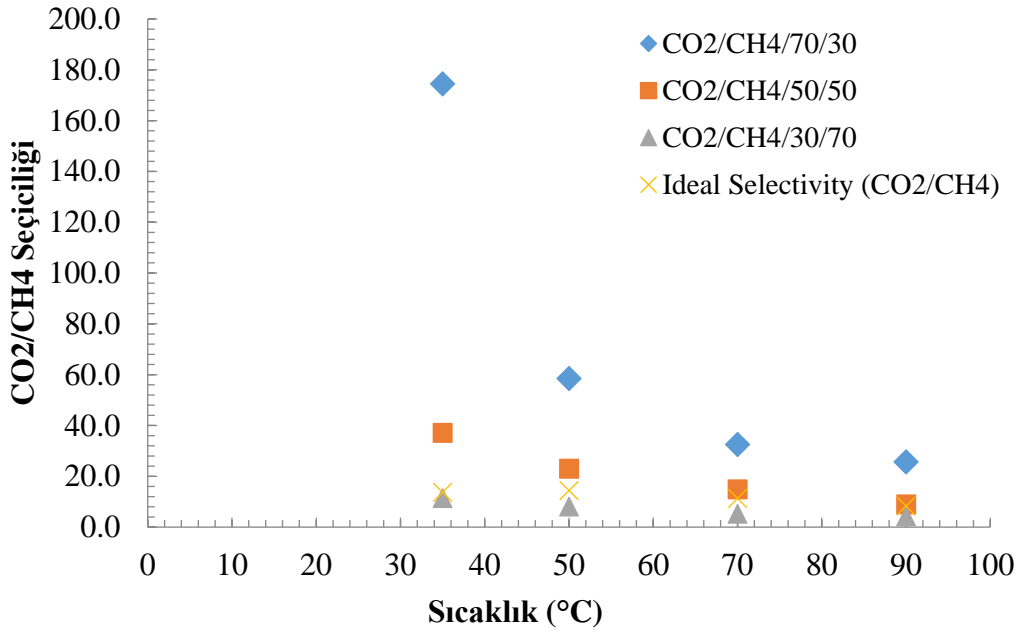
Tablo 10.9. M3 membranının farklı sıcaklıklardaki CO₂/CH₄ karışımı geçirimsilikleri, CO₂/CH₄ seçicilikleri ve süzüntü kompozisyonu

	% 70 CO ₂ /% 30 CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Süzüntüdeki %CO ₂	Süzüntüdeki %CH ₄
35	2.36	174.46	99.43	0.57
50	3.19	58.51	98.32	1.68
70	3.78	32.53	97.02	2.98
90	4.86	25.65	96.25	3.75
	% 50 CO ₂ /% 50 CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Süzüntüdeki %CO ₂	Süzüntüdeki %CH ₄
35	1.63	37.11	97.38	2.62
50	2.08	22.98	95.83	4.17
70	2.64	14.90	93.71	6.29
90	2.95	8.98	89.99	10.02
	% 30 CO ₂ /% 70 CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Süzüntüdeki %CO ₂	Süzüntüdeki %CH ₄
35	0.95	11.39	91.93	8.07
50	1.20	8.09	89.00	11.01
70	1.55	5.27	84.05	15.95
90	1.80	4.15	80.58	19.42

M3 membranının sıcaklığa ve besleme gazı oranına bağlı geçirimsilik ve seçicilik değerleri incelendiğinde M1 ve M2 membranlarının gösterdiği eğilime uygun olarak, sıcaklık arttıkça geçirimsilik değerlerinin de arttığı gözlemlenmektedir. Ek olarak, besleme gazında CO₂ miktarı azaldıkça da membranın seçicilik değerleri bu membranda da azalma göstermektedir. M3 membranının sıcaklığa bağlı geçirimsilik ve CO₂/CH₄ seçicilik grafikleri Şekil 10.11 ve Şekil 10.12'de gösterilmiştir ve CO₂, CH₄ ideal seçiciliği ile karşılaştırılmıştır.



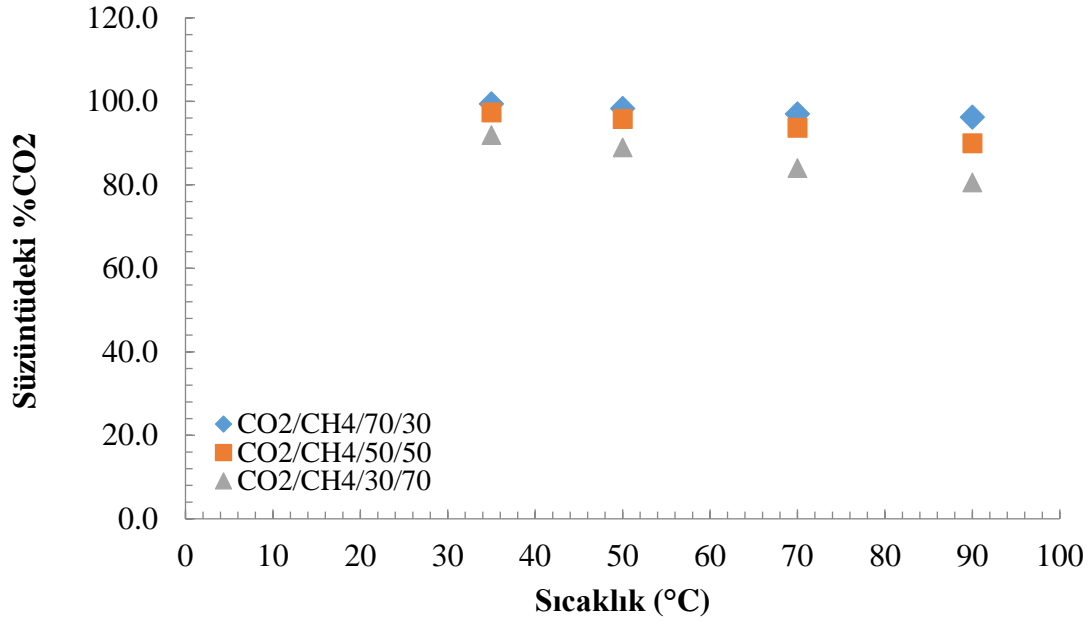
Şekil 10.11. M3 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı geçirimsilik değerleri



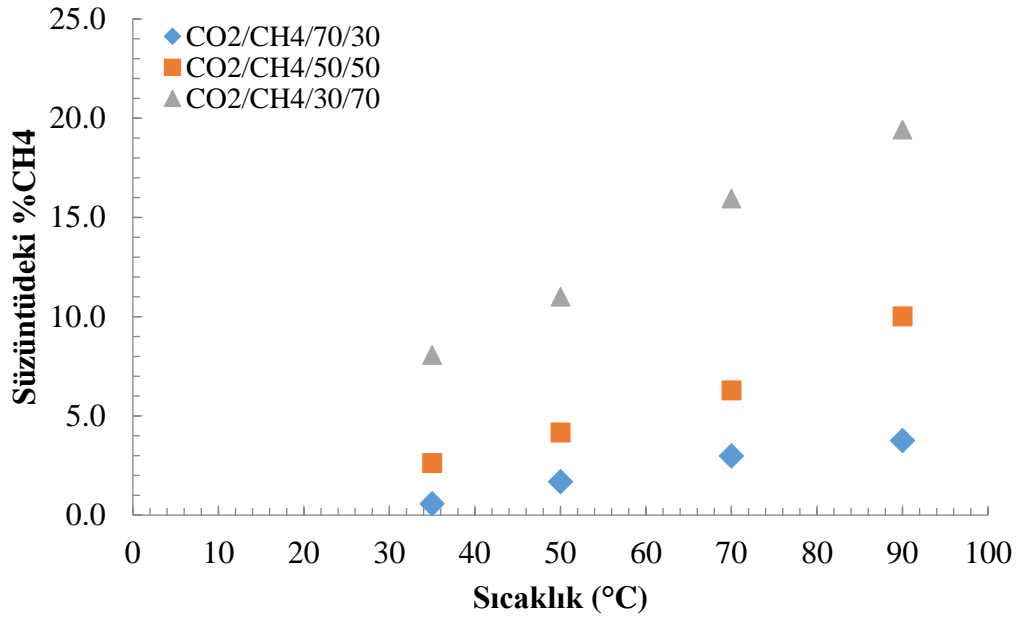
Şekil 10.12. M3 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı CO₂/CH₄ seçicilik değerleri

M3 membranının farklı besleme oranlarında süzöntüdeki %CO₂ ve %CH₄ değerleri Şekil 10.13 ve Şekil 10.14'te karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, sıcaklık arttıkça süzöntüdeki CO₂ yüzdesi azalırken, CH₄ yüzdesi artmaktadır. Besleme gazındaki CO₂

miktarının azalması da aynı sonucu vermektedir. Bu sonuç, M2 ve M3 membranlarında gözlemlenen sonuçlarla benzerlik göstermektedir.



Şekil 10.13. M3 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CO₂ yüzdesi



Şekil 10.14. M3 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CH₄ yüzdesi

Tablo 10.10 ve 10.11’de M4 membranının farklı sıcaklıklarda saf CO₂, saf CH₄ geçirimsilik ve farklı oranlardaki karışık gaz ayırım sonuçları verilmiştir.

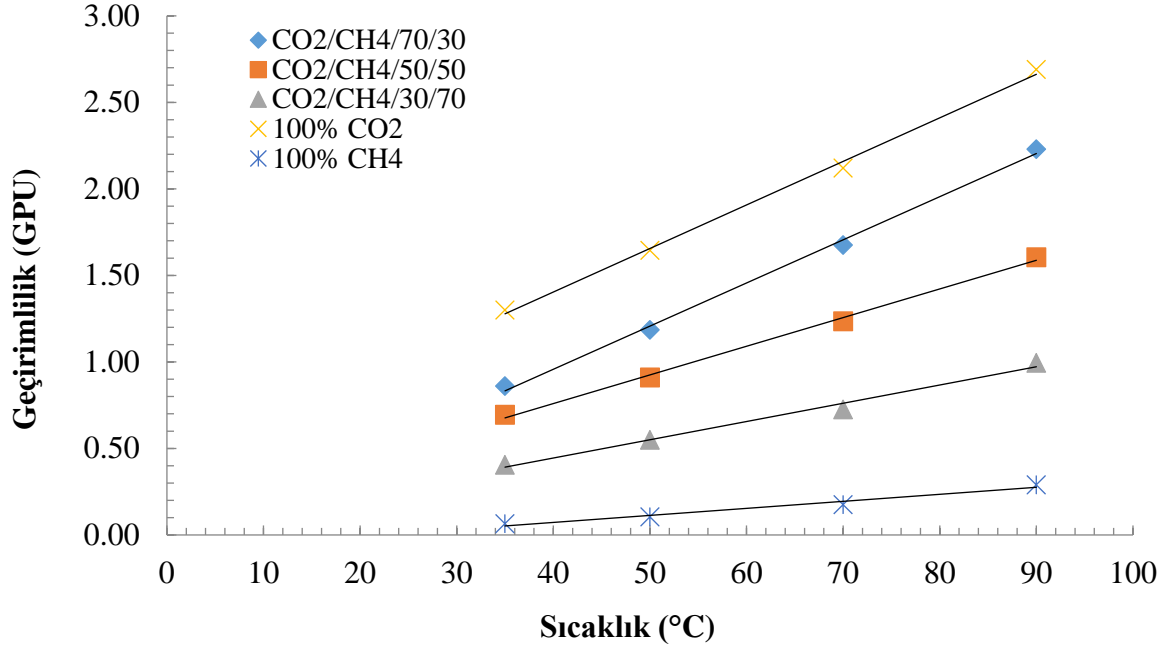
Tablo 10.10. M4 membranının farklı sıcaklıklarda CO₂ ve CH₄ geçirimsilikleri ve CO₂/CH₄ ideal seçicilikleri

Sıcaklık (°C)	Saf CO ₂ Geçirimsiliği (GPU)	Saf CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	İdeal Seçicilik
35	1.30	0.07	18.57
50	1.65	0.11	15.00
70	2.12		
90	2.69		

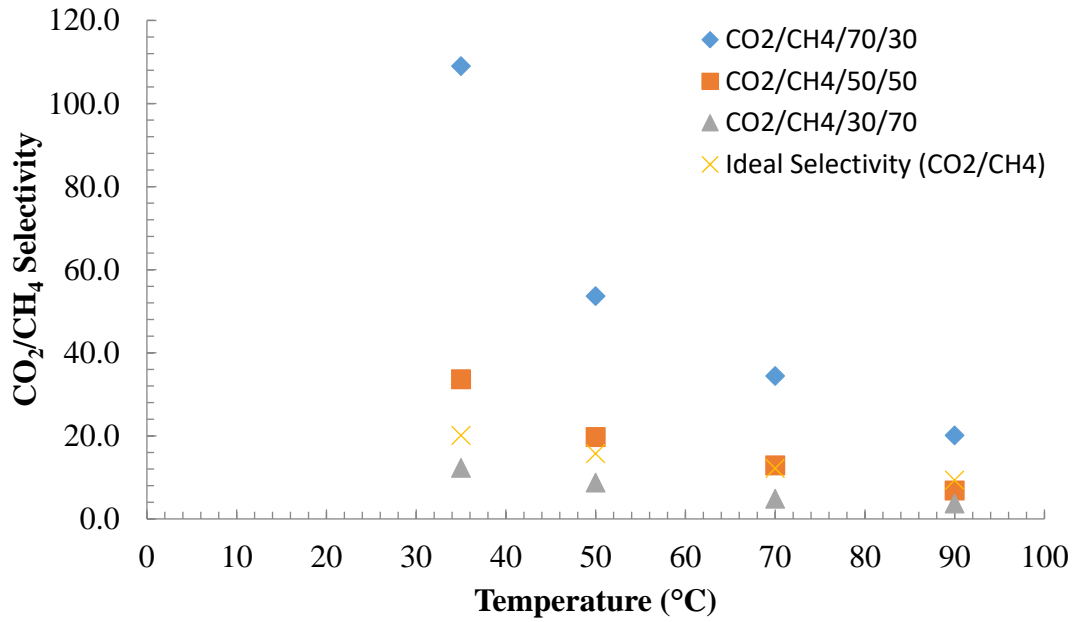
Tablo 10.11. M4 membranının farklı sıcaklıklardaki CO₂/CH₄ karışımı geçirimsilikleri, CO₂/CH₄ seçicilikleri ve süzüntü kompozisyonu

	% 70 CO ₂ /% 30 CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Süzüntüdeki %CO ₂	Süzüntüdeki %CH ₄
35	0.86	109.02	99.09	0.91
50	1.19	53.64	98.17	1.83
70	1.68	34.41	97.18	2.82
90	2.23	20.12	95.26	4.74
	% 50 CO ₂ /% 50 CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Süzüntüdeki %CO ₂	Süzüntüdeki %CH ₄
35	0.70	33.63	97.11	2.89
50	0.91	19.74	95.18	4.82
70	1.24	12.89	92.80	7.20
90	1.61	6.87	87.29	12.71
	% 30 CO ₂ /% 70 CH ₄ Geçirimsiliği (GPU)	CO ₂ /CH ₄ Seçiciliği	Süzüntüdeki %CO ₂	Süzüntüdeki %CH ₄
35	0.41	12.28	92.47	7.53
50	0.55	8.75	89.74	10.26
70	0.73	4.84	82.89	17.11
90	1.00			

%4 pNA ve %10 ZIF-8 içeren karışık matrisli membranın karışık gaz ayırım performansı incelenmiştir. M4 membranının sıcaklığa ve besleme gazı oranına bağlı geçirimsilik ve seçicilik değerlerine bakıldığında, gaz ayırımı performansı test edilen diğer membranlar ile benzer sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. Tablo 10.7 ve 10.8'e bakıldığında sıcaklık arttıkça membranın geçirimsilik değerlerinin de arttığı gözlemlenmektedir. Ayrıca, besleme gazında CH₄ miktarı arttıkça membranın seçicilik değerleri bu membranda da azalma göstermektedir. M4 membranının sıcaklığa bağlı geçirimsilik ve CO₂/CH₄ seçicilik grafikleri Şekil 10.15 ve Şekil 10.16'da gösterilmiştir ve CO₂, CH₄ ideal seçiciliği ile karşılaştırılmıştır.

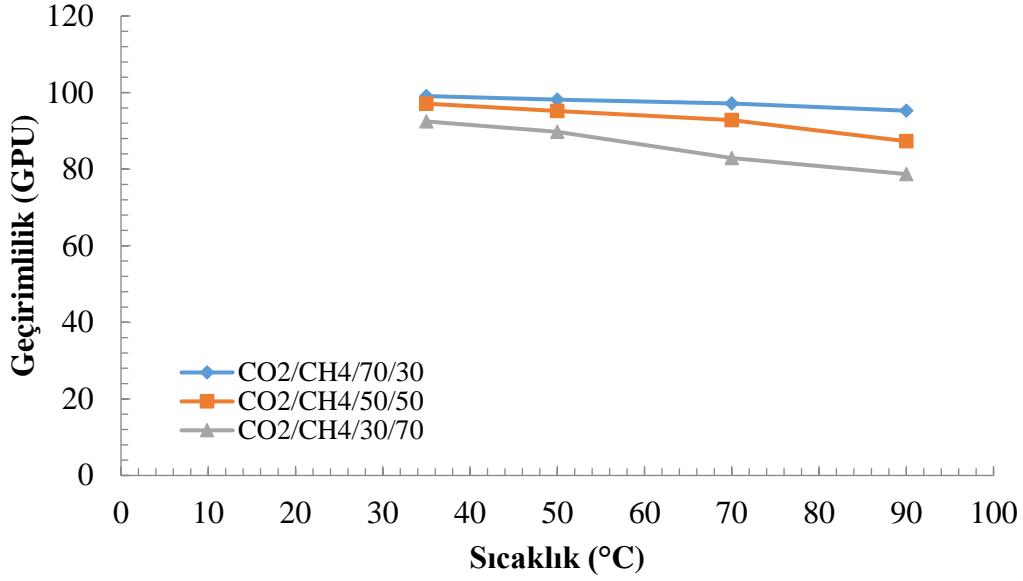


Şekil 10.15. M4 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı geçirimsilik değerleri

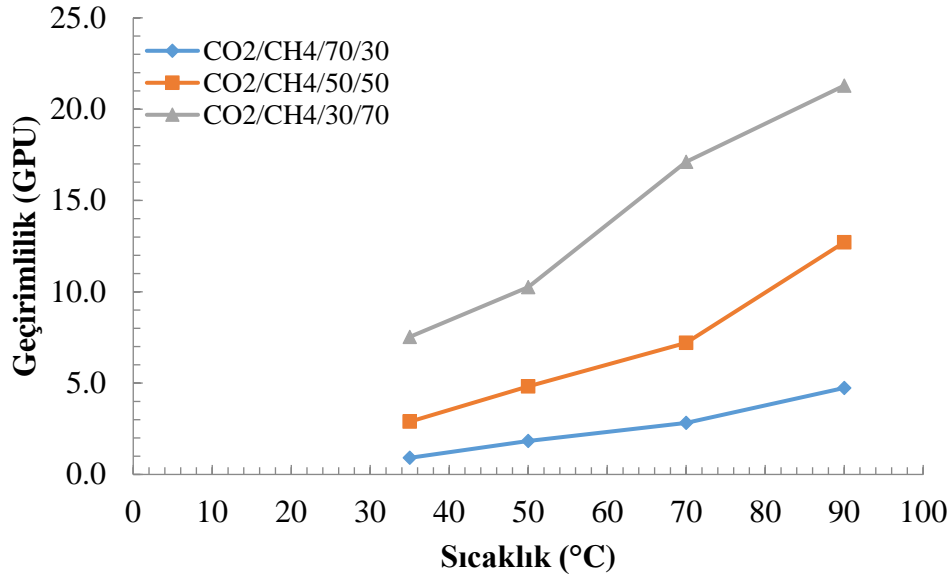


Şekil 10.16. M4 membranının farklı besleme gazı oranlarında sıcaklığa bağlı CO₂/CH₄ seçicilik değerleri

M4 membranının farklı besleme oranlarında süzüntüdeki %CO₂ ve %CH₄ değerleri Şekil 10.17 ve Şekil 10.18'de karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, önceki 3 membranın ölçüm sonuçları ile benzer bir grafik ile karşılaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça süzüntüdeki CO₂ yüzdesi azalırken, CH₄ yüzdesi artmaktadır. Besleme gazındaki CO₂ miktarının azalması da aynı sonucu vermektedir.



Şekil 10.17. M4 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CO₂ yüzdesi



Şekil 10.18. M4 membranının farklı besleme gazı oranında süzüntüdeki CH₄ yüzdesi

Ölçüm yapılan 4 membranın sonuçları incelendiğinde, M1 ve M2 membranları ıslak-kuru faz değişim metodu, M3 ve M4 membranları ise buhar ile faz değişimi ile hazırlanmış olmalarına rağmen, membranların gaz ayırım performansları benzer bir eğilim göstermiştir. Bütün membranların sıcaklıkla geçirgenlikleri artmış ancak seçicilikleri düşmüştür. Ayrıca, membranların hepsinde ideal seçicilik değerleri, CO₂/CH₄/50/50 oranında hazırlanmış besleme gazı ile yapılan ölçümde elde edilen seçicilik değerlerine yakın bulunmuştur.

10.4. Varılan Sonuçlar

Asimetrik yapıda üretilen polimer harmanlı ve karışık matrisli membranların CO₂/CH₄ gaz karışımı ayırım performansı incelenmiştir. Süzüntü gaz kromatografi cihazı kullanılarak analiz edilip ve CO₂/CH₄ seçicilikleri hesaplanmıştır. Test için saf PI membran (PI36-P1), %3 ZIF-8 içeren PI membran (M-PI1-P1), PES/PI/ZIF8/20/80/10 ve PES/PI/ZIF8/PNA/20/80/10/4 membranları kullanılmıştır. Membranlar için kullanılan polimerlerin ve dolgu maddesi olan ZIF-8'in karakterizasyonu için TGA ve DSC analizleri yapılmıştır. Membran morfolojisinin incelenmesi için SEM görüntüleri çekilmiştir. Ayrıca, bu membranların saf CO₂ ve saf CH₄ geçirimsizlikleri test edilip CO₂/CH₄ ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonucunda, aşağıdaki yargılara varılmıştır:

1. TGA analiz sonucuna göre, membran içerisindeki ZIF-8 kristali miktarı arttırıldıkça kütle kaybı artarken, membranların bozunma sıcaklığı azalmıştır.
2. Membranların DSC sonucuna göre, membranlar içerisindeki ZIF-8 miktarı arttırıldıkça camsı geçiş sıcaklığında azalma meydana gelmiştir.
3. Membranların SEM görüntülerine bakıldığında, M-PI1-P1 membranının ıslak faz değişimi saf su yardımı ile yapıldığından gözenek yapısının parmaklı yapıda olduğu gözlemlenmiştir. PES/PI/ZIF8/20/80/10 ve PES/PI/ZIF8/PNA/20/80/10/4 membranlarının ise ıslak faz değişimi %80 nem oranındaki su buharı ile gerçekleştirildiğinden gözenek yapısı süngerimsi yapıdadır.
4. Karışık gaz ayırımı için test edilen 4 membranda da sıcaklık artışına bağlı olarak geçirimsizlik değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, besleme gazındaki CO₂ miktarındaki azalma, membranın CO₂/CH₄ seçiciliğini azaltmıştır. Gaz geçirimsizliğinde sıcaklık arttırıldıkça CO₂/CH₄ ideal seçiciliği de düşmüştür. Test edilen 4 membranın üretim koşulları farklı olmasına rağmen sıcaklık artışına bağlı olarak karışık gaz ayırımı performansına verdikleri cevap aynı yönde olmuştur.

11. KAYNAKLAR

Air Products. Advanced Prism membranesystemsforcosteffectivegasseparations.
<http://www.airproducts.com/w/media/Files/PDF/industries/membranes-supply-optionsbrochure-advanced-prism-membrane-systems>.

Aitken, C. L., Koros, W. J., & Paul, D. R. (1992). Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones. *Macromolecules*, 25(13), 3424-3434. doi:10.1021/ma00039a018

Bae, T., Lee, J. S., Qiu, W., Koros, W. J., Jones, C. W., & Nair, S. (2010). A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal-Organic Framework Crystals. *Angewandte Chemie*, 122(51), 10059-10062. doi:10.1002/ange.201006141

Baker, R. W. (2004). *Membrane technology and applications* (2nd ed.). Chichester: J. Wiley.

Baker, R. W., & Lokhandwala, K. (2008). Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(7), 2109-2121. doi:10.1021/ie071083w

Bakhtiari, O., Mosleh, S., Khosravi, T., & Mohammadi, T. (2011). Preparation, Characterization and Gas Permeation of Polyimide Mixed Matrix Membranes. *Journal of Membrane Science & Technology*, 01(01). doi:10.4172/2155-9589.100010

Basu, S., Cano-Odena, A., & Vankelecom, I. F. (2010). Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] mixed-matrix membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 362(1-2), 478-487. doi:10.1016/j.memsci.2010.07.005

Basu, S., Cano-Odena, A., & Vankelecom, I. F. (2010). Asymmetric membrane based on Matrimid® and polysulphone blends for enhanced permeance and stability in binary gas (CO₂/CH₄) mixture separations. *Separation and Purification Technology*, 75(1), 15-21. doi:10.1016/j.seppur.2010.07.004

Basu, S., Cano-Odena, A., & Vankelecom, I. F. (2011). MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations. *Separation and Purification Technology*, 81(1), 31-40. doi:10.1016/j.seppur.2011.06.037

Biomass energy. (n.d.). Retrieved from
<http://www.biomassenergy.gr/en/articles/technology/biogas/102-xhmikh-systasi-bioaeriou-biogas-typical-components>

- Bustamante, E. L., Fernández, J. L., & Zamaro, J. M. (2014). Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 424, 37-43. doi:10.1016/j.jcis.2014.03.014
- Bux, H., Liang, F., Li, Y., Cravillon, J., Wiebcke, M., & Caro, J. (2009). Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 131(44), 16000-16001. doi:10.1021/ja907359t
- Cacho-Bailo, F., Seoane, B., Téllez, C., & Coronas, J. (2014). ZIF-8 continuous membrane on porous polysulfone for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*, 464, 119-126. doi:10.1016/j.memsci.2014.03.070
- Cao, C., Wang, R., Chung, T. S., & Liu, Y. (2002). Formation of high-performance 6FDA-2,6-DAT asymmetric composite hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 209(1), 309-319. doi:10.1016/s0376-7388(02)00359-9
- Cao, C., Chung, T., Chen, S. B., & Dong, Z. (2004). The study of elongation and shear rates in spinning process and its effect on gas separation performance of Poly(ether sulfone) (PES) hollow fiber membranes. *Chemical Engineering Science*, 59(5), 1053-1062. doi:10.1016/j.ces.2003.10.023
- Car, A., Stropnik, C., Yave, W., & Peinemann, K. (2008). PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 307(1), 88-95. doi:10.1016/j.memsci.2007.09.023
- Carruthers, S. B., Ramos, G. L., & Koros, W. J. (2003). Morphology of integral-skin layers in hollow-fiber gas-separation membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(2), 399-411. doi:10.1002/app.12623
- Chen, S. (1997). Sorption and transport mechanism of gases in polycarbonate membranes. *Journal of Membrane Science*, 134(2), 143-150. doi:10.1016/s0376-7388(97)00132-4
- Chen, H. Z., Thong, Z., Li, P., & Chung, T. (2014). High performance composite hollow fiber membranes for CO₂/H₂ and CO₂/N₂ separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), 5043-5053. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.047

- Chen, X. Y., Vinh-Thang, H., Ramirez, A. A., Rodrigue, D., & Kaliaguine, S. (2015). Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. *RSC Adv*, 5(31), 24399-24448. doi:10.1039/c5ra00666j
- Choi, W., Ingole, P. G., Park, J., Lee, D., Kim, J., & Lee, H. (2015). H₂/CO mixture gas separation using composite hollow fiber membranes prepared by interfacial polymerization method. *Chemical Engineering Research and Design*, 102, 297-306. doi:10.1016/j.cherd.2015.06.037
- Chung, T. S., Teoh, S. K., & Hu, X. (1997). Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 133(2), 161-175. doi:10.1016/s0376-7388(97)00101-4
- Chung, T., & Hu, X. (1997). Effect of air-gap distance on the morphology and thermal properties of polyethersulfone hollow fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 66(6), 1067-1077. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19971107)66:6<1067::aid-app7>3.3.co;2-g
- Chung, T., Lin, W., & Vora, R. H. (2000). The effect of shear rates on gas separation performance of 6FDA-durene polyimide hollow fibers. *Journal of Membrane Science*, 167(1), 55-66. doi:10.1016/s0376-7388(99)00278-1
- Chung, T., Chan, S. S., Wang, R., Lu, Z., & He, C. (2003). Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C60 mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 211(1), 91-99. doi:10.1016/s0376-7388(02)00385-x
- Chung, T., Jiang, L. Y., Li, Y., & Kulprathipanja, S. (2007). Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science*, 32(4), 483-507. doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008
- Clausi, D. T., & Koros, W. J. (2000). Formation of defect-free polyimide hollow fiber membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 167(1), 79-89. doi:10.1016/s0376-7388(99)00276-8
- Cornelius, C. (2002). Hybrid silica-polyimide composite membranes: gas transport properties. *Journal of Membrane Science*, 202(1-2), 97-118. doi:10.1016/s0376-7388(01)00734-7
- Cravillon, J., Münzer, S., Lohmeier, S., Feldhoff, A., Huber, K., & Wiebcke, M. (2009). Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. *Chemistry of Materials*, 21(8), 1410-1412. doi:10.1021/cm900166h

Dai, Y., Johnson, J., Karvan, O., Sholl, D. S., & Koros, W. (2012). Ultem®/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO₂/N₂ separations. *Journal of Membrane Science*, 401-402, 76-82. doi:10.1016/j.memsci.2012.01.044

DEK-TMK | Dünya Enerji Konseyi. (n.d.). Retrieved from <http://dektmk.org.tr/>

Demessence, A., Boissière, C., Grosso, D., Horcajada, P., Serre, C., Férey, G., ... Sanchez, C. (2010). Adsorption properties in high optical quality nanoZIF-8 thin films with tunable thickness. *Journal of Materials Chemistry*, 20(36), 7676. doi:10.1039/c0jm00500b

Diestel, L., Liu, X., Li, Y., Yang, W., & Caro, J. (2014). Comparative permeation studies on three supported membranes: Pure ZIF-8, pure polymethylphenylsiloxane, and mixed matrix membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 189, 210-215. doi:10.1016/j.micromeso.2013.09.012

Dong, G., Li, H., & Chen, V. (2010). Factors affect defect-free Matrimid® hollow fiber gas separation performance in natural gas purification. *Journal of Membrane Science*, 353(1-2), 17-27. doi:10.1016/j.memsci.2010.02.012

Dorosti, F., Omidkhah, M., Pedram, M., & Moghadam, F. (2011). Fabrication and characterization of polysulfone/polyimide–zeolite mixed matrix membrane for gas separation. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1469-1476. doi:10.1016/j.cej.2011.05.081

Dorosti, F., Omidkhah, M., & Abedini, R. (2015). Enhanced CO₂/CH₄ separation properties of asymmetric mixed matrix membrane by incorporating nano-porous ZSM-5 and MIL-53 particles into Matrimid®5218. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 25, 88-102. doi:10.1016/j.jngse.2015.04.033

Duval, J., Kemperman, A. J., Folkers, B., Mulder, M. H., Desgrandchamps, G., & Smolders, C. A. (1994). Preparation of zeolite filled glassy polymer membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 54(4), 409-418. doi:10.1002/app.1994.070540401

Eiras, D., Labreche, Y., & Pessan, L. A. (2016). Ultem®/ZIF-8 Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: Transport and Physical Properties. *Materials Research*, 19(1), 220-228. doi:10.1590/1980-5373-mr-2015-0621

Feng, C., Khulbe, K., Matsuura, T., Tabe, S., & Ismail, A. (2013). Preparation and characterization of electro-spun nanofiber membranes and their possible applications in water treatment. *Separation and Purification Technology*, 102, 118-135. doi:10.1016/j.seppur.2012.09.037

- Han, J., Lee, W., Choi, J. M., Patel, R., & Min, B. (2010). Characterization of polyethersulfone/polyimide blend membranes prepared by a dry/wet phase inversion: Precipitation kinetics, morphology and gas separation. *Journal of Membrane Science*, 351(1-2), 141-148. doi:10.1016/j.memsci.2010.01.038
- He, M., Yao, J., Li, L., Zhong, Z., Chen, F., & Wang, H. (2013). Aqueous solution synthesis of ZIF-8 films on a porous nylon substrate by contra-diffusion method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 10-16. doi:10.1016/j.micromeso.2013.05.015
- Hosseini, S. S., Peng, N., & Chung, T. S. (2010). Gas separation membranes developed through integration of polymer blending and dual-layer hollow fiber spinning process for hydrogen and natural gas enrichments. *Journal of Membrane Science*, 349(1-2), 156-166. doi:10.1016/j.memsci.2009.11.043
- Hu, J., Cai, H., Ren, H., Wei, Y., Xu, Z., Liu, H., & Hu, Y. (2010). Mixed-Matrix Membrane Hollow Fibers of Cu₃(BTC)2MOF and Polyimide for Gas Separation and Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(24), 12605-12612. doi:10.1021/ie1014958
- Huang, Z., Li, Y., Wen, R., May Teoh, M., & Kulprathipanja, S. (2006). Enhanced gas separation properties by using nanostructured PES-Zeolite 4A mixed matrix membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6), 3800-3805. doi:10.1002/app.24041
- Husain, S., & Koros, W. J. (2007). Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 288(1-2), 195-207. doi:10.1016/j.memsci.2006.11.016
- Idris, A., & Mat Zain, N. (2006). Effect Of Heat Treatment On The Performance And Structural Details Of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes. *Jurnal Teknologi*, 44(1). doi:10.11113/jt.v44.383
- International Energy Outlook 2016 - Energy Information Administration. (n.d.). Retrieved from <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/index.cfm>
- Ismail, A., Dunkin, I., Gallivan, S., & Shilton, S. (1999). Production of super selective polysulfone hollow fiber membranes for gas separation. *Polymer*, 40(23), 6499-6506. doi:10.1016/s0032-3861(98)00862-3

- Ismail, A., Rahim, R., & Rahman, W. (2008). Characterization of polyethersulfone/Matrimid® 5218 miscible blend mixed matrix membranes for O₂/N₂ gas separation. *Separation and Purification Technology*, 63(1), 200-206. doi:10.1016/j.seppur.2008.05.007
- JIANG, L. (2004). Fabrication of Matrimid/polyethersulfone dual-layer hollow fiber membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 240(1-2), 91-103. doi:10.1016/j.memsci.2004.04.015
- Jiang, L. Y., Chung, T. S., & Kulprathipanja, S. (2006). Fabrication of mixed matrix hollow fibers with intimate polymer–zeolite interface for gas separation. *AIChE Journal*, 52(8), 2898-2908. doi:10.1002/aic.10909
- Kaltalı, G. (2014). *FABRICATION OF POLYETHERSULFONE HOLLOW FIBERS FOR ULTRAFILTRATION* (Master's thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey).
- Karatay, E., Kalıpçılar, H., & Yılmaz, L. (2010). Preparation and performance assessment of binary and ternary PES-SAPO 34-HMA based gas separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 364(1-2), 75-81. doi:10.1016/j.memsci.2010.08.004
- Kato, S., Tsujita, Y., Yoshimizu, H., Kinoshita, T., & Higgins, J. (1997). Characterization and CO₂ sorption behaviour of polystyrene/polycarbonate blend system. *Polymer*, 38(11), 2807-2811. doi:10.1016/s0032-3861(97)85618-2
- Kemp, D. R., & Paul, D. R. (1974). Gas sorption in polymer membranes containing adsorptive fillers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 12(3), 485-500. doi:10.1002/pol.1974.180120304
- Kapantaidakis, G., Koops, G., & Wessling, M. (2002). Effect of spinning conditions on the structure and the gas permeation properties of high flux polyethersulfone—polyimide blend hollow fibers. *Desalination*, 144(1-3), 121-125. doi:10.1016/s0011-9164(02)00299-0
- Kapantaidakis, G., & Koops, G. (2002). High flux polyethersulfone—polyimide blend hollow fiber membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 204(1-2), 153-171. doi:10.1016/s0376-7388(02)00030-3
- Kapantaidakis, G., Koops, G., & Wessling, M. (2002). Preparation and characterization of gas separation hollow fiber membranes based on polyethersulfone-polyimide miscible blends. *Desalination*, 145(1-3), 353-357. doi:10.1016/s0011-9164(02)00435-6

- Keser Demir, N., Topuz, B., Yilmaz, L., & Kalipcilar, H. (2014). Synthesis of ZIF-8 from recycled mother liquors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 198, 291-300. doi:10.1016/j.micromeso.2014.07.052
- Kesting R., & Fritzsche A. (1993). *Polymeric Gas Separation Membranes*. John Wiley & Sons.
- Kim, J., & Van der Bruggen, B. (2010). The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution*, 158(7), 2335-2349. doi:10.1016/j.envpol.2010.03.024
- Koros, W. J., Chern, R. T., Stannett, V., & Hopfenberg, H. B. (1981). A model for permeation of mixed gases and vapors in glassy polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19(10), 1513-1530. doi:10.1002/pol.1981.180191004
- Krol, J., Boerrigter, M., & Koops, G. (2001). Polyimide hollow fiber gas separation membranes: preparation and the suppression of plasticization in propane/propylene environments. *Journal of Membrane Science*, 184(2), 275-286. doi:10.1016/s0376-7388(00)00640-2
- Lasseuguette, E., Rouch, J., & Remigy, J. (2013). Hollow-Fiber Coating: Application to Preparation of Composite Hollow-Fiber Membrane for Gas Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(36), 13146-13158. doi:10.1021/ie401874m
- Lau, W. W., Guiver, M. D., & Matsuura, T. (1991). Phase separation in polysulfone/solvent/water and polyethersulfone/solvent/water systems. *Journal of Membrane Science*, 59(2), 219-227. doi:10.1016/s0376-7388(00)81185-0
- Li, Y., Cao, C., Chung, T., & Pramoda, K. P. (2004). Fabrication of dual-layer polyethersulfone (PES) hollow fiber membranes with an ultrathin dense-selective layer for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 245(1-2), 53-60. doi:10.1016/j.memsci.2004.08.002
- Liang, K., Grebowicz, J., Valles, E., Karasz, F. E., & MacKnight, W. J. (1992). Thermal and rheological properties of miscible polyethersulfone/polyimide blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 30(5), 465-476. doi:10.1002/polb.1992.090300506
- Loeb, S., Sourirajn, S. (1963). Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. *Advances in Chemistry*, 117-132. doi:10.1021/ba-1963-0038.ch009

- Magueijo, V., Anderson, L., Fletcher, A., & Shilton, S. (2013). Polysulfone mixed matrix gas separation hollow fibre membranes filled with polymer and carbon xerogels. *Chemical Engineering Science*, 92, 13-20. doi:10.1016/j.ces.2013.01.043
- Mahajan, R., & Koros, W. J. (2002). Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 1. *Polymer Engineering & Science*, 42(7), 1420-1431. doi:10.1002/pen.11041
- Mahajan, R., & Koros, W. J. (2002). Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 2. *Polymer Engineering & Science*, 42(7), 1432-1441. doi:10.1002/pen.11042
- Mulder, M. (1996). *Basic principles of membrane technology*. Dordrecht: Kluwer Academic.
- Nagaraju, D., Bhagat, D. G., Banerjee, R., & Kharul, U. K. (2013). In situ growth of metal-organic frameworks on a porous ultrafiltration membrane for gas separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(31), 8828. doi:10.1039/c3ta10438a
- O'Brien, K. C., Koros, W. J., & Husk, G. R. (1987). Influence of casting and curing conditions on gas sorption and transport in polyimide films. *Polymer Engineering and Science*, 27(3), 211-217. doi:10.1002/pen.760270306
- O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. . New microporous crystalline materials: MOFs, COFs, and ZIFs.
- Ordoñez, M. J., Balkus, K. J., Ferraris, J. P., & Musselman, I. H. (2010). Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 361(1-2), 28-37. doi:10.1016/j.memsci.2010.06.017
- Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., & Lai, Z. (2011). Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chemical Communications*, 47(7), 2071. doi:10.1039/c0cc05002d
- Pan, Y., Wang, B., & Lai, Z. (2012). Synthesis of ceramic hollow fiber supported zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes with high hydrogen permeability. *Journal of Membrane Science*, 421-422, 292-298. doi:10.1016/j.memsci.2012.07.028
- Park, K. S., Ni, Z., Cote, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., ... Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186-10191. doi:10.1073/pnas.0602439103
- Perez, E. V., Kenneth, J. B., Ferraris, J. P., & Musselman, I. H. (2009). Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 328, 165-173.

- Peng, N., & Chung, T. S. (2008). The effects of spinneret dimension and hollow fiber dimension on gas separation performance of ultra-thin defect-free Torlon® hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 310(1-2), 455-465. doi:10.1016/j.memsci.2007.11.018
- Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-romo, F. J., Knobler, C. B., O'keeffe, M., & Yagni, O. M. (2010). Synthesis, structure and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Account of Chemical Research*, 43, 58-67.
- Puleo, A., Paul, D., & Kelley, S. (1989). The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. *Journal of Membrane Science*, 47(3), 301-332. doi:10.1016/s0376-7388(00)83083-5
- Rafiq, S., Man, Z., Maulud, A., Muhammad, N., & Maitra, S. (2012). Separation of CO₂ from CH₄ using polysulfone/polyimide silica nanocomposite membranes. *Separation and Purification Technology*, 90, 162-172. doi:10.1016/j.seppur.2012.02.031
- Raharjo, R. D., Freeman, B. D., Paul, D. R., & Sanders, E. S. (2007). Pure and mixed gas CH₄ and n-C₄H₁₀ permeability and diffusivity in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). *Polymer*, 48(25), 7329-7344. doi:10.1016/j.polymer.2007.10.024
- Robeson, L. M. (1991). Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 62(2), 165-185. doi:10.1016/0376-7388(91)80060-j
- Robeson, L. M. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2), 390-400. doi:10.1016/j.memsci.2008.04.030
- Sadrzadeh, M., & Bhattacharjee, S. (2013). Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives. *Journal of Membrane Science*, 441, 31-44. doi:10.1016/j.memsci.2013.04.009
- Saidur, R., Rahim, N., & Hasanuzzaman, M. (2010). A review on compressed-air energy use and energy savings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(4), 1135-1153. doi:10.1016/j.rser.2009.11.013
- Sanders D. F., Smith Z. P., Guo R., Robeson L. M., McGrath J. E., Paul D. R., Freeman B. D. (2013). Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review, *Polymer*, 54 (2013), 4729-4761.
- Shishatskiy, S., Nistor, C., Popa, M., Nunes, S., & Peinemann, K. (2006). Polyimide Asymmetric Membranes for Hydrogen Separation: Influence of Formation Conditions on Gas

Transport Properties. *Advanced Engineering Materials*, 8(5), 390-397. doi:10.1002/adem.200600024

Smith, Z. P., Sanders, D. F., Ribeiro, C. P., Guo, R., Freeman, B. D., Paul, D. R., ... Swinnea, S. (2012). Gas sorption and characterization of thermally rearranged polyimides based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA). *Journal of Membrane Science*, 415-416, 558-567. doi:10.1016/j.memsci.2012.05.050

Song, Q., Nataraj, S. K., Roussanova, M. V., Tan, J. C., Hughes, D. J., Li, W., ... Sivaniah, E. (2012). Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation. *Energy & Environmental Science*, 5(8), 8359. doi:10.1039/c2ee21996d

Süer, M. G., Baç, N., & Yilmaz, L. (1994). Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 91(1-2), 77-86. doi:10.1016/0376-7388(94)00018-2

Şen, D., Kalıpçılar, H., & Yilmaz, L. (2007). Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 303(1-2), 194-203. doi:10.1016/j.memsci.2007.07.010

Şen, D., Yilmaz, L., & Kalipcilar, H. (2013). Effect of Feed Composition on the Gas Separation Performance of Binary and Ternary Mixed Matrix Membranes. *Separation Science and Technology*, 48(6), 859-866. doi:10.1080/01496395.2012.722741

Tanaka, S., Kida, K., Okita, M., Ito, Y., & Miyake, Y. (2012). Size-controlled Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Crystals in an Aqueous System at Room Temperature. *Chemistry Letters*, 41(10), 1337-1339. doi:10.1246/cl.2012.1337

Tanh Jeazet, H. B., Staudt, C., & Janiak, C. (2012). Metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation. *Dalton Transactions*, 41(46), 14003. doi:10.1039/c2dt31550e

Theis, T., & Titus, S. (1996). The Development of Permeable Membrane Air Dehydrators for the U.S. Navy. *Naval Engineers Journal*, 108(3), 243-265. doi:10.1111/j.1559-3584.1996.tb01565.x

Thompson, J. A., Chapman, K. W., Koros, W. J., Jones, C. W., & Nair, S. (2012). Sonication-induced Ostwald ripening of ZIF-8 nanoparticles and formation of ZIF-8/polymer composite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158, 292-299. doi:10.1016/j.micromeso.2012.03.052

- Tsujita, Y. (2003). Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids. *Progress in Polymer Science*, 28(9), 1377-1401. doi:10.1016/s0079-6700(03)00048-0
- Venna, S. R., & Carreon, M. A. (2010). Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(1), 76-78. doi:10.1021/ja909263x
- Veríssimo, S., Peinemann, K., & Bordado, J. (2005). Thin-film composite hollow fiber membranes: An optimized manufacturing method. *Journal of Membrane Science*, 264(1-2), 48-55. doi:10.1016/j.memsci.2005.04.020
- Vopička, O., De Angelis, M. G., Du, N., Li, N., Guiver, M. D., & Sarti, G. C. (2014). Mixed gas sorption in glassy polymeric membranes: II. CO₂/CH₄ mixtures in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1). *Journal of Membrane Science*, 459, 264-276. doi:10.1016/j.memsci.2014.02.003
- Vu, D. Q., Koros, W. J., & Miller, S. J. (2003). Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves. *Journal of Membrane Science*, 211(2), 335-348. doi:10.1016/s0376-7388(02)00425-8
- Wang, D., Li, K., & Teo, W. (1996). Polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared from NMP/alcohol solvent systems. *Journal of Membrane Science*, 115(1), 85-108. doi:10.1016/0376-7388(95)00312-6
- Wang, D., Li, K., & Teo, W. (1998). Preparation and characterization of polyetherimide asymmetric hollow fiber membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 138(2), 193-201. doi:10.1016/s0376-7388(97)00229-9
- Wang, Z., An, L., & Wang, X. (1998). Note: Interfacial layer and phase inversion behavior in the blend of polyethersulfone and polycarbonate. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 37(5), 717-722. doi:10.1080/00222349808212412
- Wang, D., Li, K., & Teo, W. (2000). Highly permeable polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared using water as non-solvent additive. *Journal of Membrane Science*, 176(2), 147-158. doi:10.1016/s0376-7388(00)00419-1
- WU, H., LI, X., NIE, M., LI, B., & JIANG, Z. (2011). Integral PVA-PES Composite Membranes by Surface Segregation Method for Pervaporation Dehydration of Ethanol. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(5), 855-862. doi:10.1016/s1004-9541(11)60065-7

- Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705-714. doi:10.1038/nature01650
- Yong, H. H., Park, H. C., Kang, Y. S., Won, J., & Kim, W. N. (2001). Zeolite-filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine. *Journal of Membrane Science*, 188(2), 151-163. doi:10.1016/s0376-7388(00)00659-1
- Zahri, K., Wong, K. C., Goh, P. S., & Ismail, A. F. (2016). Graphene oxide/polysulfone hollow fiber mixed matrix membranes for gas separation. *RSC Adv*, 6(92), 89130-89139. doi:10.1039/c6ra16820e
- Zhang, Y., Musselman, I. H., Ferraris, J. P., & Balkus, K. J. (2008). Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS. *Journal of Membrane Science*, 313(1-2), 170-181. doi:10.1016/j.memsci.2008.01.005
- Zhang, C., Dai, Y., Johnson, J. R., Karvan, O., & Koros, W. J. (2012). High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations. *Journal of Membrane Science*, 389, 34-42. doi:10.1016/j.memsci.2011.10.003
- Zulhairun, A., Ng, B., Ismail, A., Surya Murali, R., & Abdullah, M. (2014). Production of mixed matrix hollow fiber membrane for CO₂/CH₄ separation. *Separation and Purification Technology*, 137, 1-12. doi:10.1016/j.seppur.2014.09.014

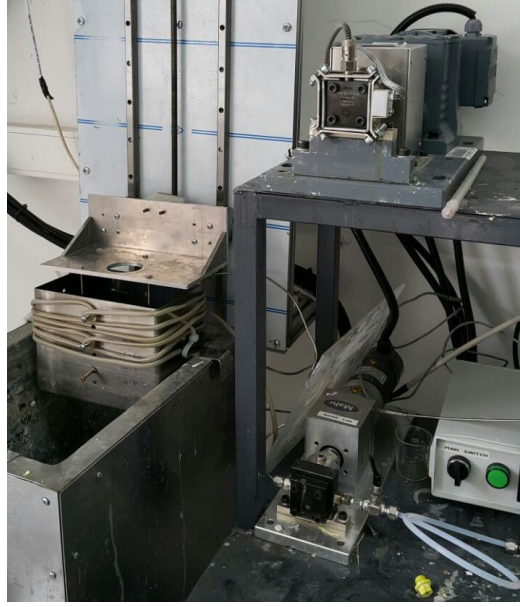
12. EK: Proje Kapsamında Kurulan ve Kullanılan Sistemlerin Fotoğrafları



Şekil A2. Bu proje kapsamında üretilen koşullandırılmış ortam kabini



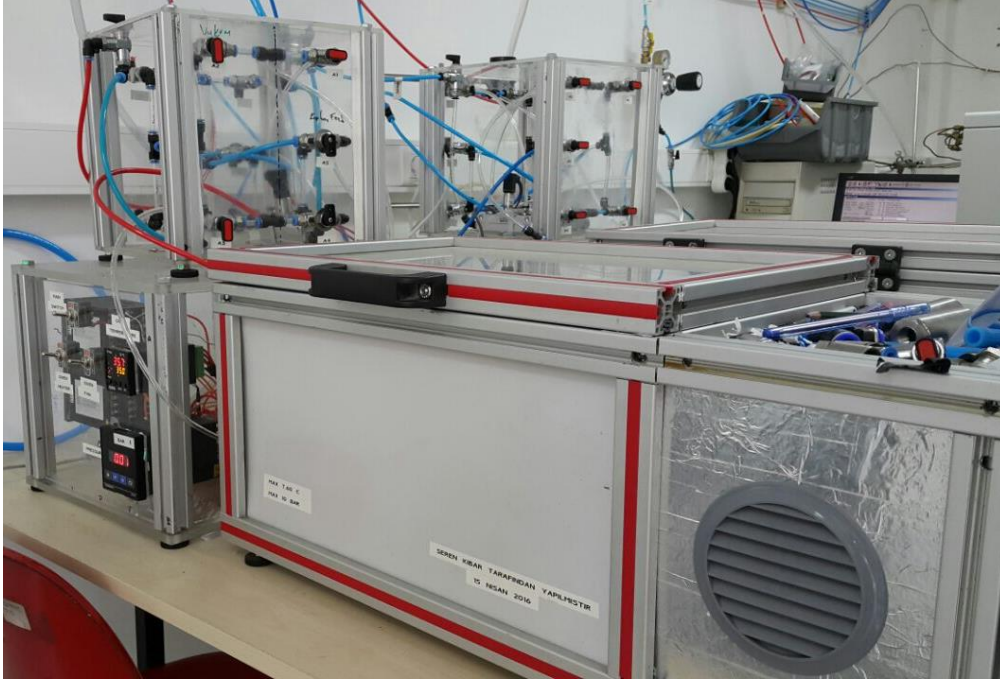
Şekil A3. Bu proje kapsamında kurulan tek gaz geçirimliliği test sistemi



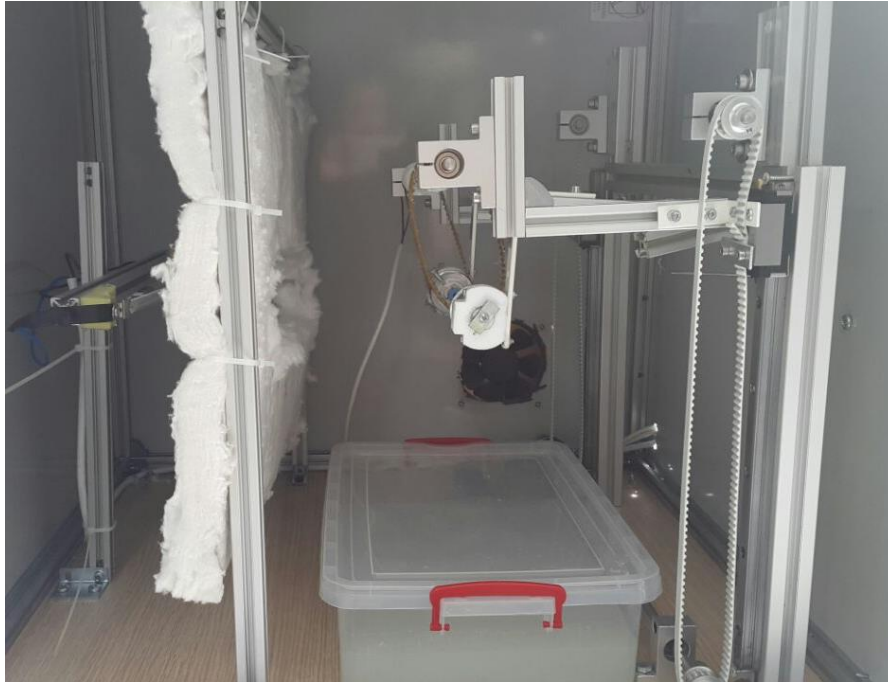
Şekil A4. Bu proje kapsamında kurulan çözelti eğirme sisteminde polimer çözeltisi ve oluk sıvısının iplik borusuna gönderilmesinde kullanılan pompalar



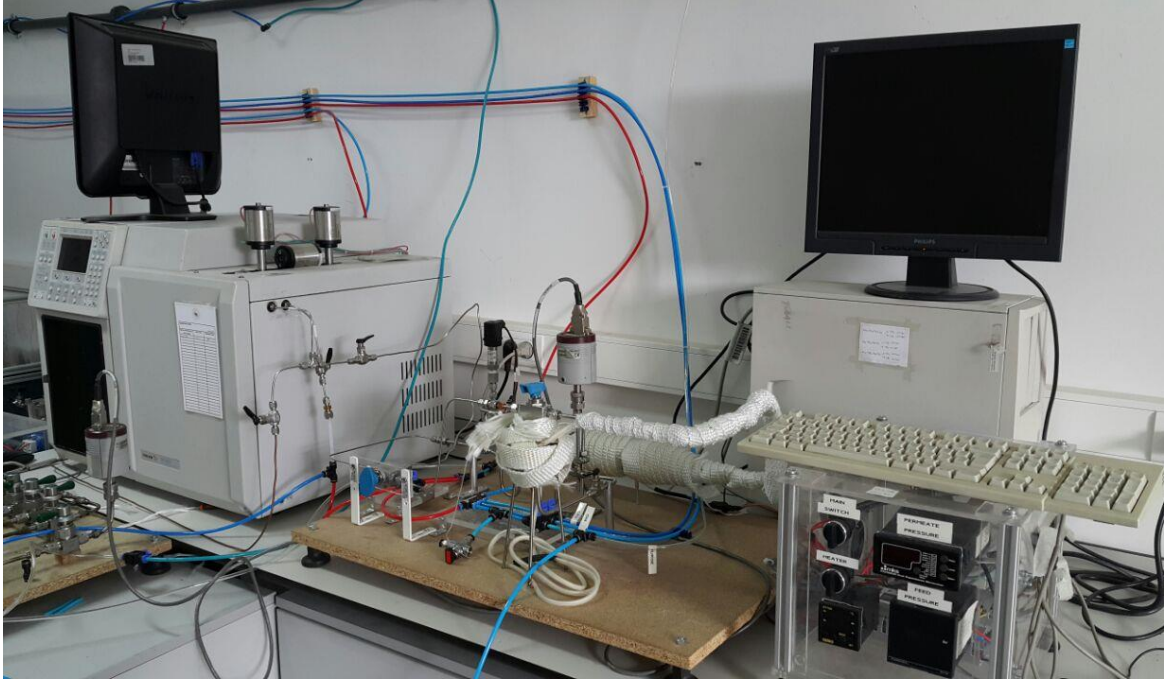
Şekil A5. Bu proje kapsamında kurulan çözelti eğirme yöntemi ile kovuklu elyaf membran üretiminde kullanılan çözelti eğirme sistemi



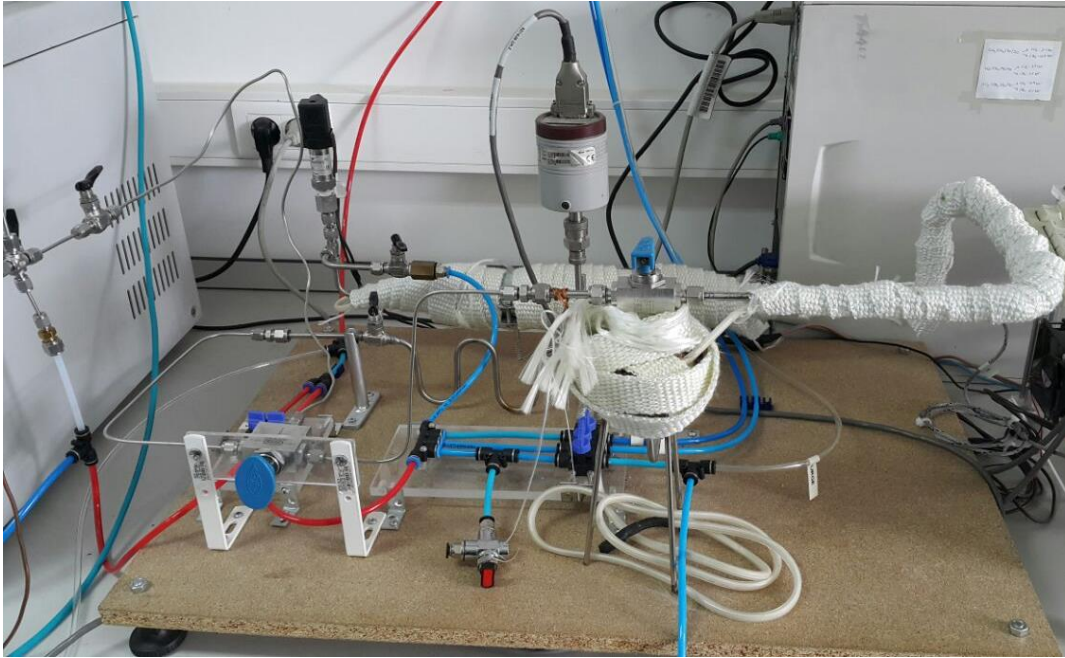
Şekil A6. Bu proje kapsamında kurulan kovuklu elyaf membranlar gaz geçirimliliği test sistemi



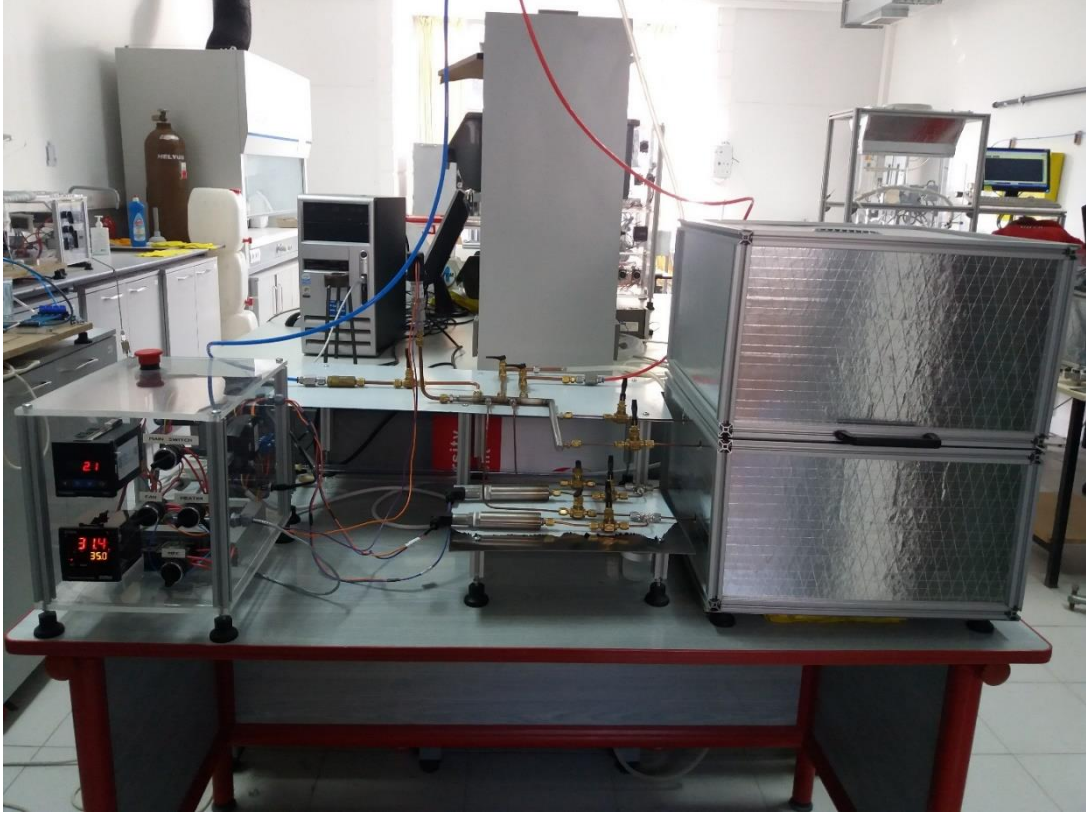
Şekil A7. Bu proje kapsamında kurulan kızılötesi kurutma ünitesi ve kovuklu elyaf membran kaplama sistemi



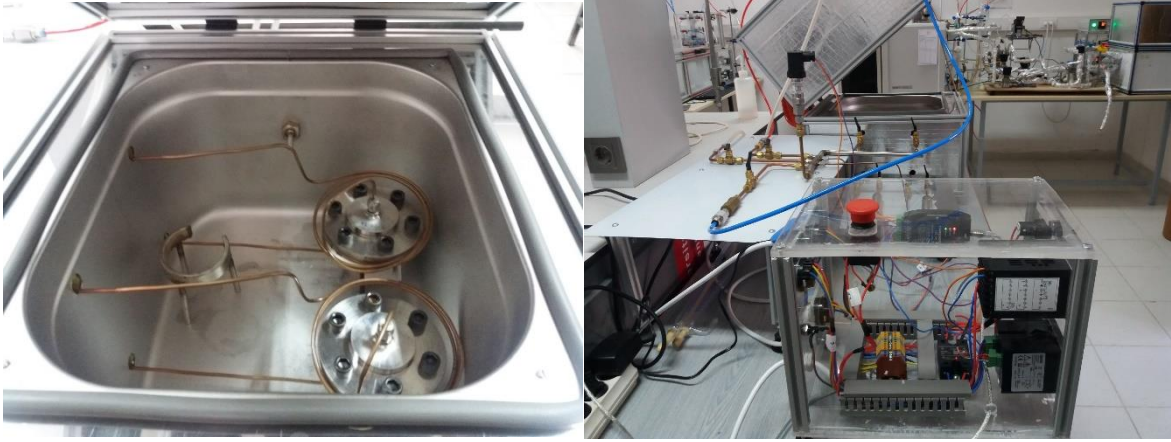
Şekil A8. Proje çerçevesinde kurulan gaz karışımı ayırım sistemi ve laboratuvarımızda mevcut olan gaz karışım ayırım sistemi için kullanılan GC cihazı



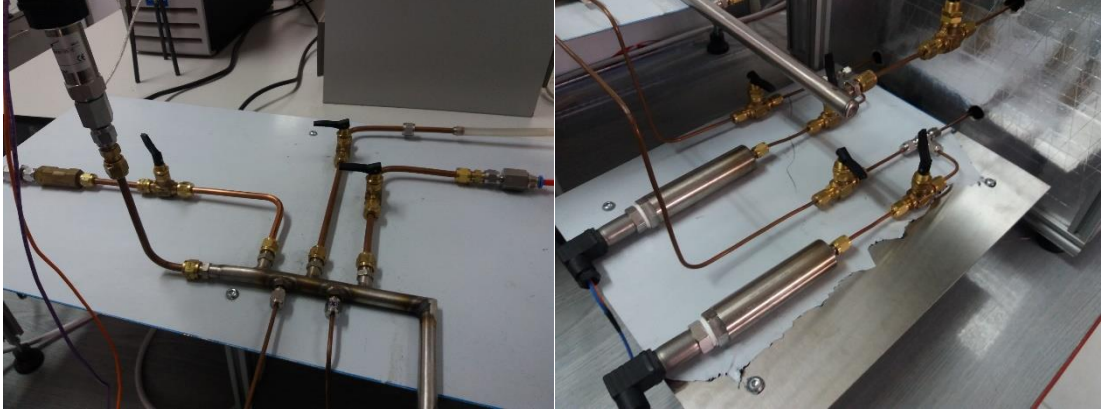
Şekil A9. Proje çerçevesinde kurulan gaz karışımı ayırım sistemi



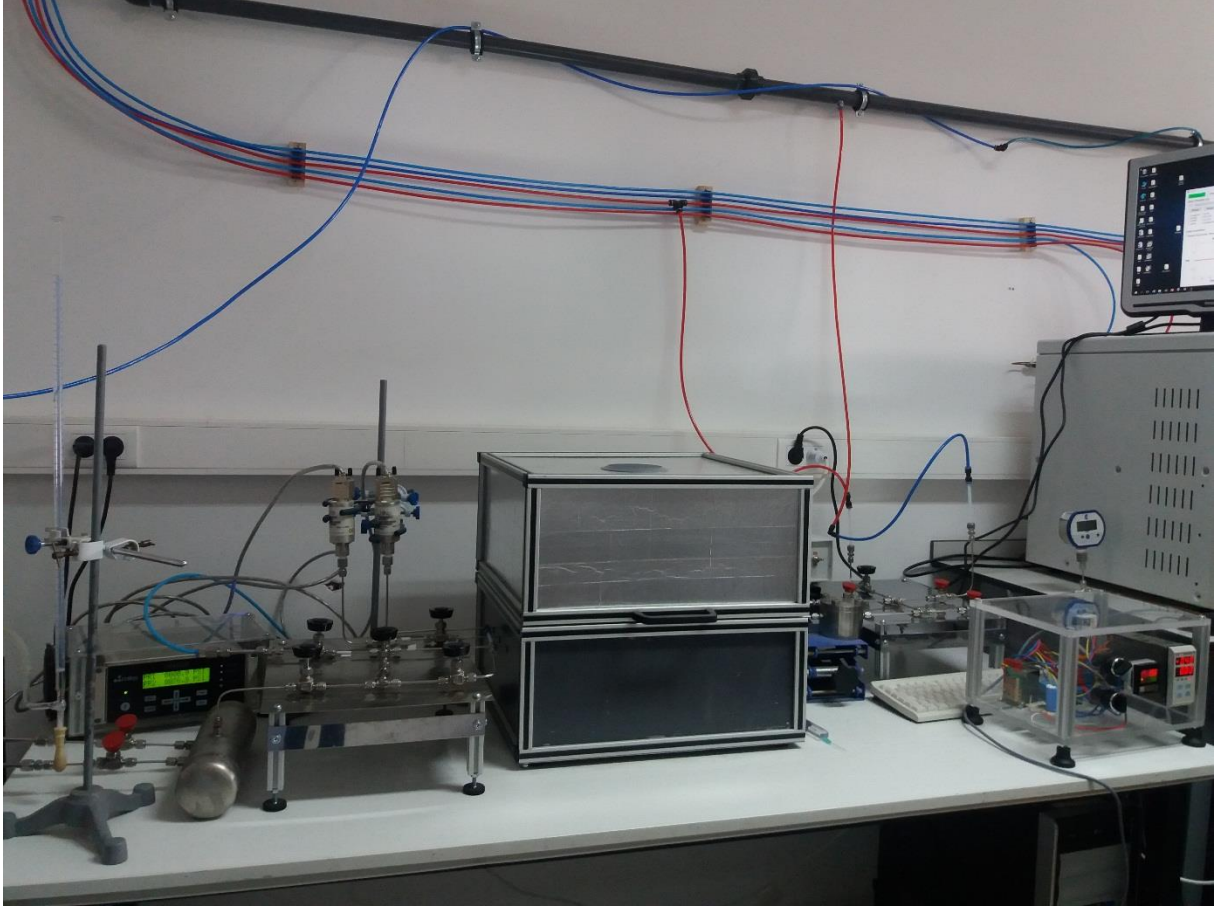
Şekil A9. Proje kapsamında kurulan tek gaz geçirgenlik test sistemi.



Şekil A10. Proje kapsamında kurulan tek gaz geçirgenlik test sisteminin fırın ve membran modülleri (solda), fırının sıcaklık kontrol ünitesi (sağda) .



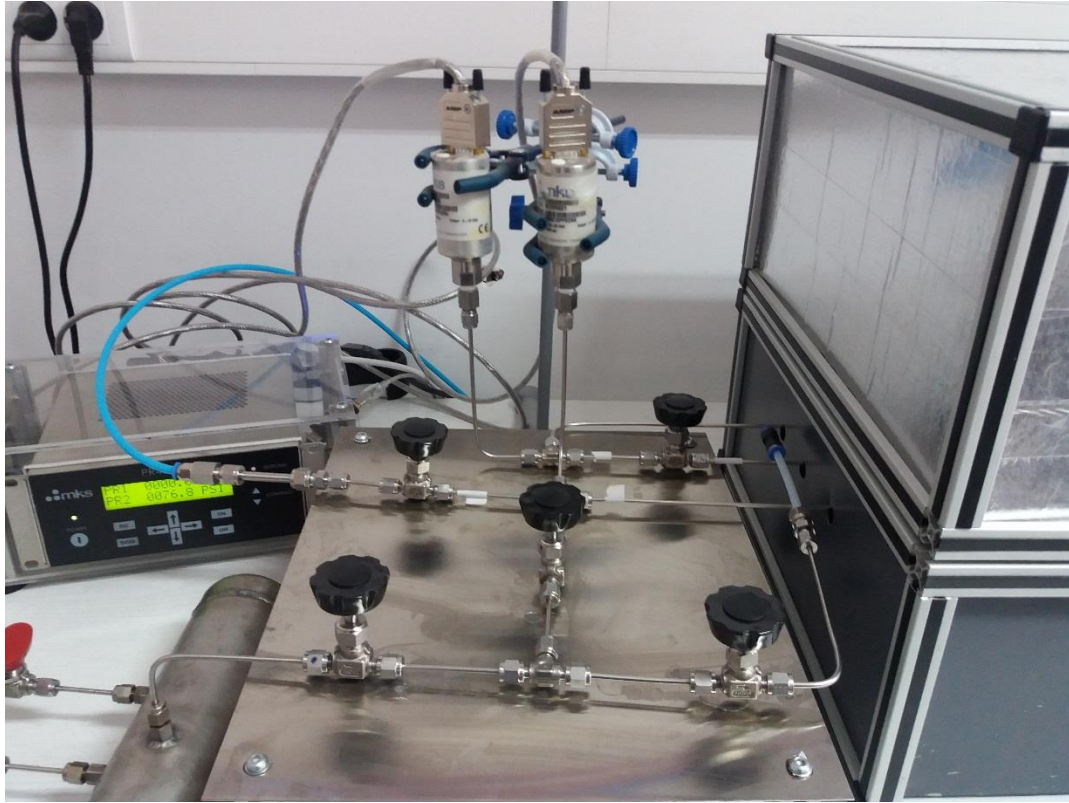
Şekil A11. Proje kapsamında kurulan tek gaz geçirgenlik test sisteminin besleme manifoldu (solda), süzöntü kısmı (sağda).



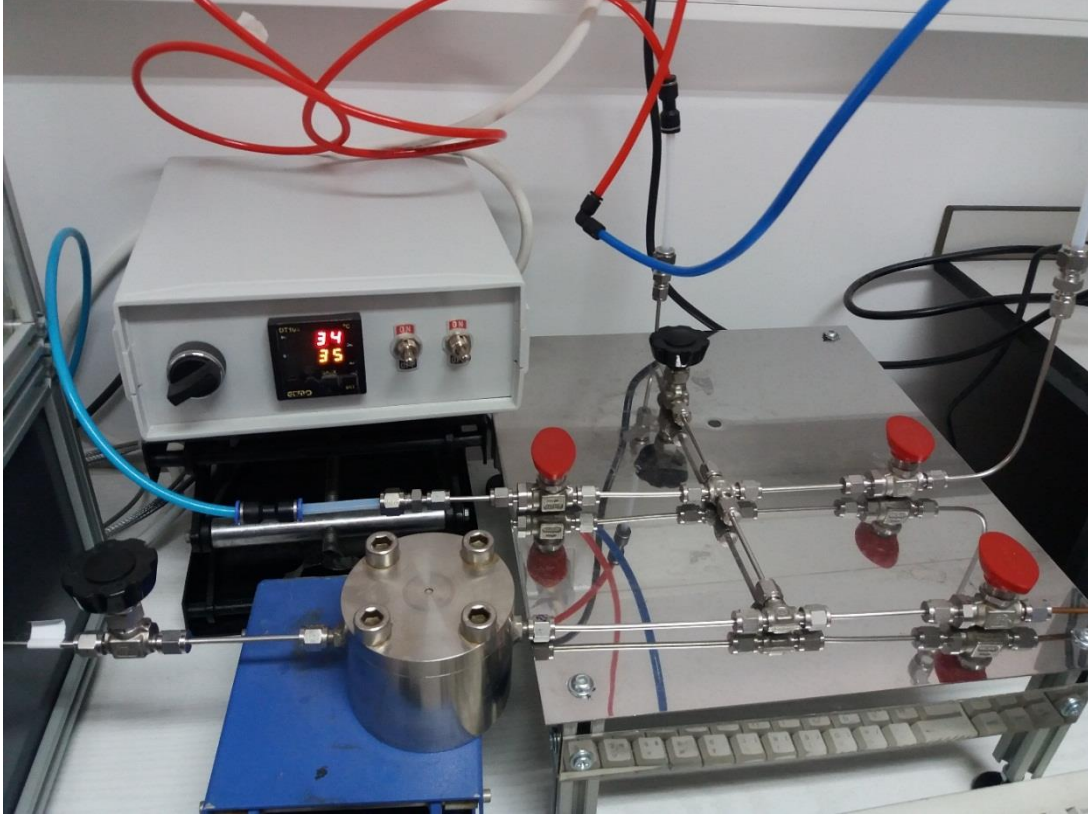
Şekil A12. Proje kapsamında kurulan gaz soğurma test sistemi.



Şekil A13. Proje kapsamında kurulan gaz soğurma test sisteminin gaz karışımı hazırlama tankı (solda), sistemin fırını, rezervuar numune hazneleri (sağda).



Şekil A14. Proje kapsamında kurulan gaz soğurma test sisteminin rezervuar ve numune basınç ölçerleri ve basınç göstergesi.



Şekil A15. Proje kapsamında kurulan gaz soğurma test sisteminin fırın sıcaklık kontrol ünitesi ve süzöntü (retentate) toplama haznesi.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. HALİL KALIPÇILAR
Proje No:	213M546
Proje Başlığı:	Çözücü Olmayan Faz Değişimi Yöntemi İle Üretilcek Polimer-MOF-Uyumlaştırıcı Kovuklu Elyaf Membranlarla Biyogazın Arıtılması
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	LEVENT YILMAZ
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/03/2014 - 01/01/2017
Onaylanan Bütçe:	238412.0
Harcanan Bütçe:	206548.8
Öz:	<p>Toplumların enerji ihtiyacı günden güne artarken, ana enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtlar sınırlı miktardadır ve bu yakıtların kullanımı çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarına ve enerji verimliliği yüksek saflaştırma teknolojilerine ihtiyaç vardır. Organik atıkların fermantasyonu ile elde edilen biyogaz yenilenebilir enerji kaynağı olarak büyük bir potansiyele sahiptir.</p> <p>Kimya sanayiinde gazların saflaştırılması için membranla ayırım teknolojileri üzerinde son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır. Membranların kullanım alanlarından birisi de biyogazın saflaştırılması işlemidir. Bu projede biyogazın saflaştırılması için kullanılabilecek nitelikte karışık matrisli polimerik membranların geliştirilmesi amaçlanmıştır.</p> <p>Proje kapsamında simetrik ve asimetrik ince film membranlar ve kovuklu elyaf membranlar üretilmiştir. Simetrik membranların üretiminde çözücü buharlaştırma yöntemi, asimetrik film ve kovuklu elyaf membranların üretiminde ise ıslak/kuru faz değişim yöntemi kullanılmıştır. Islak/kuru faz değişim yönteminde, polimer film çözeltisi görünür ışık veren lamba altında ve kızılötesi lamba altında kuru faz değişimine tutulmuştur, böylece membran yüzeyinde ince bir kabuk tabaka oluşturulmuştur. Islak faz değişim bölümünde ise çözücü olmayan madde içeren sıvı içinde ya da çözücü olmayan maddenin buharında faz ayırımı ile makrogözenekli destek tabaka oluşturulmuştur.</p> <p>Membranlar saf polietersülfon (PES), saf poliimid (PI) ve farklı oranlarda PES/PI içeren harman polimerlerden hazırlanmıştır. Dolgu maddesi olarak tanecik boyu 20-60 nm arası olan ZIF-8 kullanılmıştır. Elde edilen polimer ve karışık matris membranlar DSC, TGA ve SEM ile karakterize edilmiştir. Proje kapsamında üretilen membranların seçici geçirgen kabuk tabaka kalınlığı üretim yöntemine bağlı olarak 30 nm- 50 ?m arasında değişmektedir. Membranların H₂, CO₂ ve CH₄ tek gaz geçirgenlikleri 35oC’de ölçülmüştür. CO₂ ve CH₄ tek gaz geçirgenlikleri 0.3 ve 2.5 GPU arasında ve CO₂/CH₄ ideal seçicilikleri ise 29 ve 49 arasındadır. Ayrıca membranların saf CO₂, saf CH₄ ve farklı kompozisyonlara sahip CO₂/CH₄ karışımlarının sorpsiyon kapasiteleri ve izotermi belirlenmiştir. Membranların 6 bar’da CO₂/CH₄ ideal adsorpsiyon seçiciliği ve %70 CH₄/%30 CO₂ karışımı için adsorpsiyon seçiciliği sırasıyla yaklaşık 3 ve 1.5’dir.</p> <p>Proje de üretilen bazı membranlar ile %30-70 CH₄ içeren CO₂/CH₄ karışımlarının ayırımı çalışılmıştır. %70 CH₄/%30 CO₂ içeren gaz karışımlarının ayırımında seçicilik 174.5, geçirimlilik ise 2.36 GPU’dur.</p>
Anahtar Kelimeler:	karışık matrisli membran, kovuklu elyaf membran, gas sorpsiyonu, gaz ayırımı
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Karışık polimer gaz ayırım membranlarının hazırlanması ve karakterizasyonu (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 2- Asimetrik Polietersulfon Gaz Ayırım Membranlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),